UNTERSUCHUNGEN AN THIOANIONEN DER ÜBERGANGSELEMENTE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
HEINZ HOFMEISTER
aus Kirchheim am Neckar

Göttingen 1960

Untersuchungen an Thioanionen der Übergangselemente

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Heinz Hofmeister
aus Kirchheim am Neckar

Göttingen 1960

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

4751/61

D 7

Referent : Professor Dr. O. Glemser

Korreferent : Professor Dr. A. Schneider

Tag der mündlichen Prüfung :

14. Dez. 1960

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von 1959 bis 1960 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich besonders für sein Interesse und Vertrauen und für die Förderung meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Einleitung	2
II	Die Absorptionsspektren	
	a) Experimentelle Ergebnisse	6
	b) Diskussion der Spektren	1o
III	Kinetische Untersuchungen	
	1) Messmethoden	
	a) Spektralphotometrische Messungen	14
	b) Messung der Wasserstoffionen-konzentration	17
	2) Durchführung der Experimente	17
	3) Die Zerfallsreaktion	18
	4)	
	a) Hydrolysereaktionen	35
	b) Bildungsreaktionen	41
IV	Zusammenfassung und Diskussion	47
	Anhang A	51
	Anhang B	6o
	Literaturverzeichnis	64

I. Einleitung

Thioanionen erhält man, wenn man in Oxyanionen Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt, z. B. :

$MoO_4^{"} \rightarrow MoO_2S_2^{"}$, $MoS_4^{"}$ usw.

Sie bilden sich bei der Einwirkung von HS auf die entsprechenden Sulfide, z. B. : (1, 3, 4)

$$MoS_3 + HS' \rightleftharpoons MoS_4^{"} + H^+$$
$$CS_2 + HS' \rightleftharpoons CS_3^{"} + H^+ \qquad 1)$$

in heterogener Reaktion
oder bei der Reaktion von H_2S mit den entsprechenden Sauerstoffanionen in wässriger Lösung, z. B. :

$$MoO_4^{"} + 4\ H_2S \rightleftharpoons MoS_4^{"} + 4\ H_2O \qquad 2)$$

In Fig. 1 sind die Elemente der Nebengruppe des periodischen Systems unterstrichen, von denen Thioanionen bekannt sind. Beim Uran nimmt man an (2), dass der unlösliche Niederschlag, der sich beim Einleiten von H_2S in Uranylsalzlösungen bildet, das " Uranrot", ein unlösliches Thiouranat ist.

V	Cr	Mn
Nb	Mo	Tc
Ta	W	Re
	U	

Fig. 1 Unterstrichene Elemente der Nebengruppe, von denen Thioanionen bekannt sind.

Reaktion 1) verläuft in alkalischem Medium von links nach rechts. Erhöht man die Wasserstoffionenkonzentration, dann wird das Gleichgewicht nach Gleichung 1) von rechts nach links verschoben, d. h. die Thioanionen zerfallen bei kleinem p_H. Diese Tatsache ist schon lange bekannt und wird zur Darstellung sonst nicht zugänglicher Sulfide (MoS_3, WS_3, Re_2S_7) verwandt.

Wie Reaktion 1) ist auch die Bildungsreaktion 2) umkehrbar. Die Bildung von Tetrathionaten nach 2) geht nur langsam und bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen vor sich (6). Umgekehrt geht aber auch die Rückreaktion bei Zimmertemperatur langsam vor sich, so dass die Thioanionen scheinbar stabil sind.

In wässriger Lösung treten als Umkehrung der Bildungsreaktion 1) Zerfall und als Umkehrung der Reaktion 2) Hydrolyse der Thioanionen auf.

Die Reaktionen, die in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen, kann man unabhängig von der Existenz der einzelnen Reaktionspartner formal festlegen :

Zerfallsreaktionen : 1)

$MS_4^{''} + H^+ \rightleftarrows MS_3 + HS^-$ a)

$MOS_3^{''} + H^+ \rightleftarrows MOS_2 + HS^-$ b)

$MO_2S_2^{''} + H^+ \rightleftarrows MO_2S + HS^-$ c)

$MO_3S^{''} + H^+ \rightleftarrows MO_3 + HS^-$ d)

Die Existenz aller in diesem Schema aufgeführten Ionen und festen Phasen ist in keinem der Fälle gesichert, wenn sie auch verschiedentlich (1) beschrieben wurde.

1 b) bis 1 d) kann man auch wie folgt formulieren :

$MOS_3^{''} + H^+ \rightleftarrows MS_3^{''} + OH^-$

$MO_2S_2^{''} + H^+ \rightleftarrows MOS_3^{''} + OH^-$ usw.

Für die Hydrolyse sind folgende Einzelreaktionen möglich : 2)

$MS_4^{''} + H_2O \rightleftarrows MOS_3^{''} + H_2S$ a)

$MOS_3^{''} + H_2O \rightleftarrows MO_2S_2^{''} + H_2S$ b)

$MO_2S_2^{''} + H_2O \rightleftarrows MO_3S^{''} + H_2S$ c)

$MO_3S^{''} + H_2O \rightleftarrows MO_4^{''} + H_2S$ d)

Daraus ergibt sich, dass der Bereich, in dem ein Thioanion thermodynamisch stabil ist, von zwei Grössen bestimmt wird :

von der Lage des Zerfallsgleichgewichts 1)
und des Hydrolysengleichgewichts 2).

Für den Fall 1) bzw. 2 a) erhält man in Abhängigkeit vom p_H für die Gleichgewichtskonzentration in wässriger Lösung folgendes Bild :

Aus dem heterogenen Gleichgewicht 1 a) folgt :

$$\frac{[HS^-]}{[MS_4^{''}][H^+]} = K_{1a} \qquad [MS_4^{''}] = \frac{[HS^-]}{[H^+]\,K_{1a}}$$

Aus 2 a) folgt :

$$\frac{[MOS_3''][H_2S]}{[MS_4'']} = K_{2a} \qquad [MS_4''] = \frac{[MOS_3''][H_2S]}{K_{2a}}$$

Dazu kommt das Dissoziationsgleichgewicht des H_2S :

$$H_2S \rightleftharpoons HS' + H^+$$

$$\frac{[HS'][H^+]}{[H_2S]} = K_{H_2S} \quad ; \quad [H_2S] = \frac{[HS'][H^+]}{K_{H_2S}}$$

Damit erhält man für die Gleichgewichtskonzentration an MS_4'' aus 1 a) und 2 a) :

$$[MS_4''] = \frac{[HS']}{[H^+]\,K_{1a}} \qquad 1\,a)$$

$$[MS_4''] = [MOS_3'']HS'][H^+]$$

Beide Ausdrücke logarithmiert ergeben :

$$\lg [MS_4''] = \lg [HS'] - \lg K_{1a} + p_H$$

$$\lg [MS_4''] = \lg [MOS_3''] + \lg [HS'] - \lg K_{H_2S} \cdot K_{2a} - p_H$$

Trägt man gemäss diesen beiden Ausdrücken den Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration an MS_4'' bei konstantem MOS_3'' und HS' gegen p_H auf, so erhält man das in Fig. 2 dargestellte Bild.

Im Gebiet unter den beiden Geraden ist das Thioanion stabil, d.h. wählt man bei vorgegebener HS' und MOS_3'' Konzentration mit MS_3 als Bodenkörper die Konzentration von MS_4'' so, dass $\lg [MS_4'']$ unter beiden Geraden liegt, so findet weder Zerfall noch Hydrolyse des MS_4'' statt.

Höhere Konzentrationen an MS_4'' sind dann möglich, wenn die Einstellung des Gleichgewichtes 1 und 2 sehr langsam vor sich geht. Streng genommen kann man auch nicht ein Gleichgewicht aus 1 oder 2 absondern, sondern man muss alle 8 Gleichgewichte und vielleicht noch zusätzliche Disproportionierungsreaktionen z. B.

$$2\,MO_2S_2'' \rightleftharpoons MO_4'' + MS_4''$$

berücksichtigen. Wenn sich aber die Gleichgewichtskonstanten hinreichend unterscheiden, ist diese Betrachtungsweise gerechtfertigt.

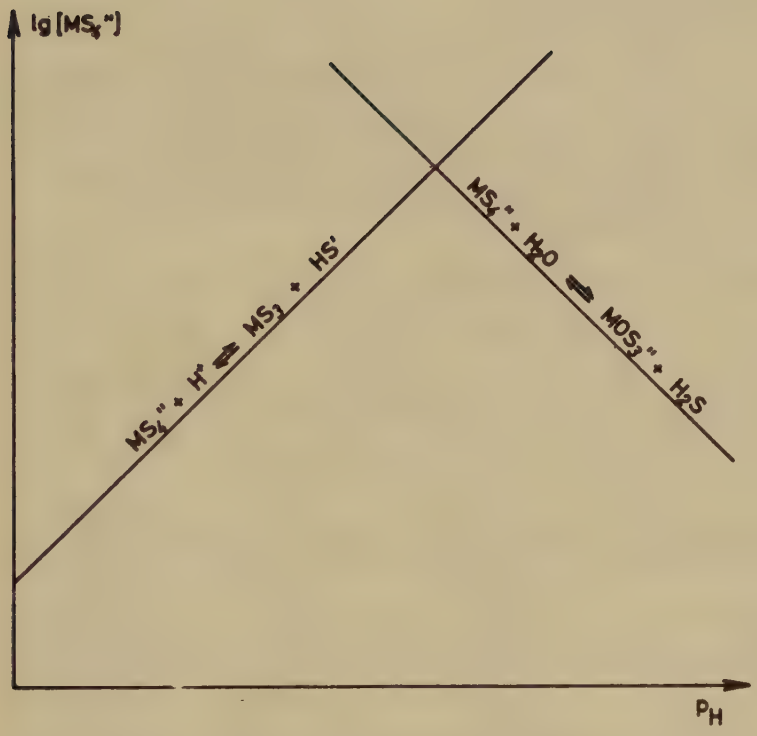

Fig. 2 Stabilitätsgebiet eines Thioanions in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration.

Das Experiment zeigt, dass die in 1 und 2 aufgeführten Reaktionen zum Teil sehr langsam vor sich gehen, ausserdem tritt ein Teil der in 1 und 2 aufgeführten Anionen nicht auf.

Mit der näheren Untersuchung dieser Beobachtungen beschäftigt sich die folgende Arbeit. Die Untersuchungen wurden hauptsächlich an den Thioanionen der Nebengruppenmetalle, insbesondere des Molybdäns, durchgeführt. Sie können aber mit Hilfe der unten diskutierten Methoden leicht auf andere Thioanionen ausgedehnt werden.

II. Die Absorptionsspektren

a) Experimentelle Ergebnisse

Die Thioanionen der Nebengruppenmetalle sind gefärbt. Sie zeigen im sichtbaren und UV Bereich charakteristische Absorptionsspektren.

In Fig. 2 und Fig. 3 sind die Absorptionsspektren der Lösungen der entsprechenden Salze wiedergegeben. Die Lage des Absorptionsmaximums und die Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 1 aufgeführt. In einzelnen Fällen wurden auch die Absorptionsspektren der festen Salze aufgenommen.

Tabelle 1

Lage der Absorptionsbanden
(in wässriger Lösung)

Verbindung	Lage der Absorptionsmaxima mμ	$\epsilon \times 10^6$ 1/Mol . cm
K_2MoS_4	465 316 241	1,05 1,50 2,46
$(NH_4)_2MoO_2S_2$	388 316 285	0,36 0,61 0,52
$MoO_3S^{''}$	292	—
$(NH_4)_2WS_4$	392 277 —	1,04 1,79 —
$(NH_4)_2WO_2S_2$	327 245 272	0,25 0,56 0,52
$ReO_3S^{'}$	298	—
$ReO_2S_2^{''}$	298	—
$ReS_4^{'}$	505 304	— —
$(NH_4)_2WO_2Se_2$	370 293 264	— — —

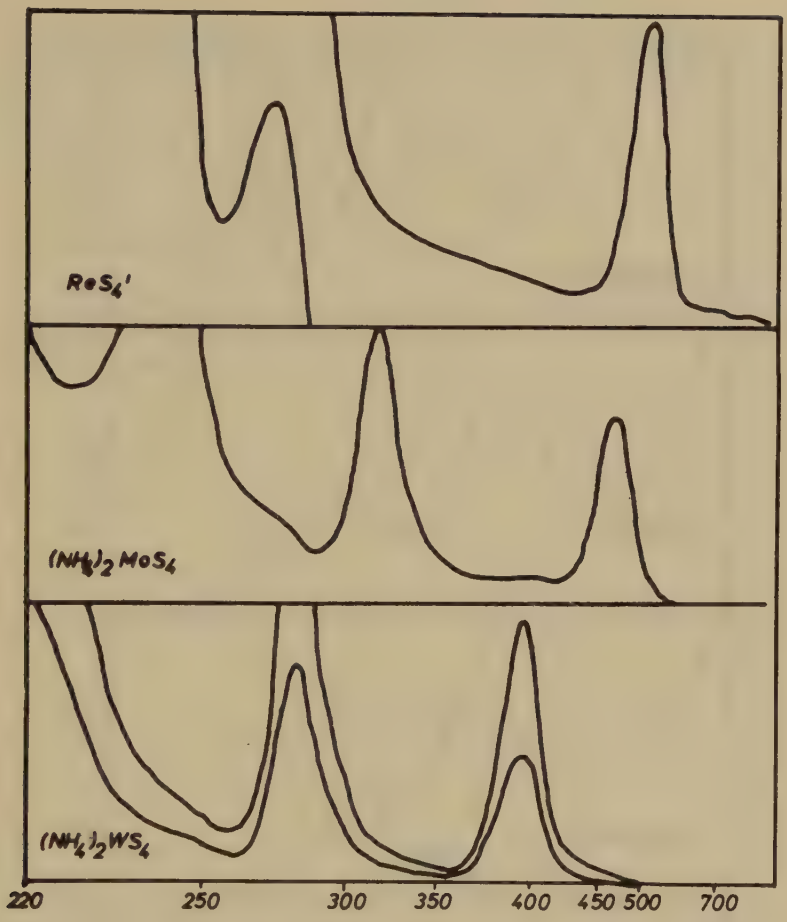

Fig. 2 Absorptionsspektren von Tetrathiosalzen in Lösung.

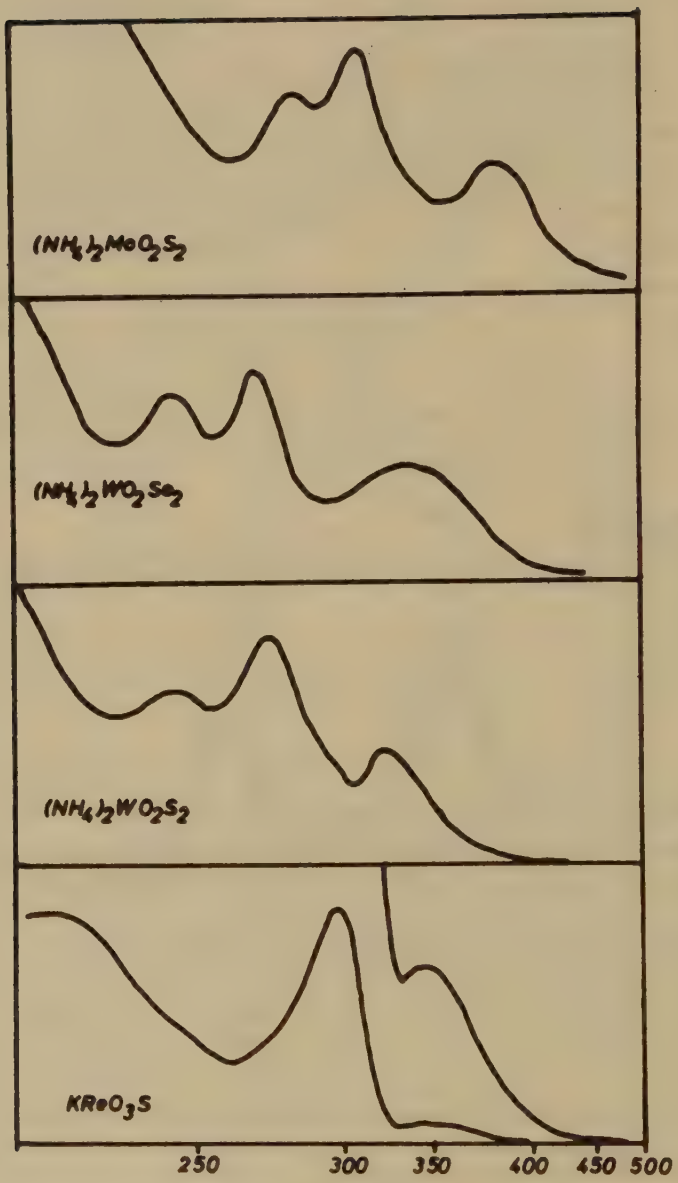

Fig. 3 Absorptionsspektren in wässriger Lösung.

Während die Oxyanionen der entsprechenden Elemente nur eine Absorptionskante im UV aufweisen, sieht man aus Fig. 2 und Fig. 3, dass bei Eintritt von Substituenten charakteristische Banden auftreten :

a) Vierfache Substitution : zwei schmale Banden ; eine im sichtbaren Bereich, eine im UV.

b) Zweifache Substitution : drei Banden, die sich etwas überlappen.

c) Einfache Substitution : eine Bande im UV.

In Fig. 4 ist der Gang der Frequenzen für Tetrathioanionen bei verschiedenen Zentralatomen aufgetragen. $MoS_4^{=}$ zeigt eine dritte Bande im UV, die man bei W und Re auf Grund des beschränkten Messbereiches nicht beobachtet.

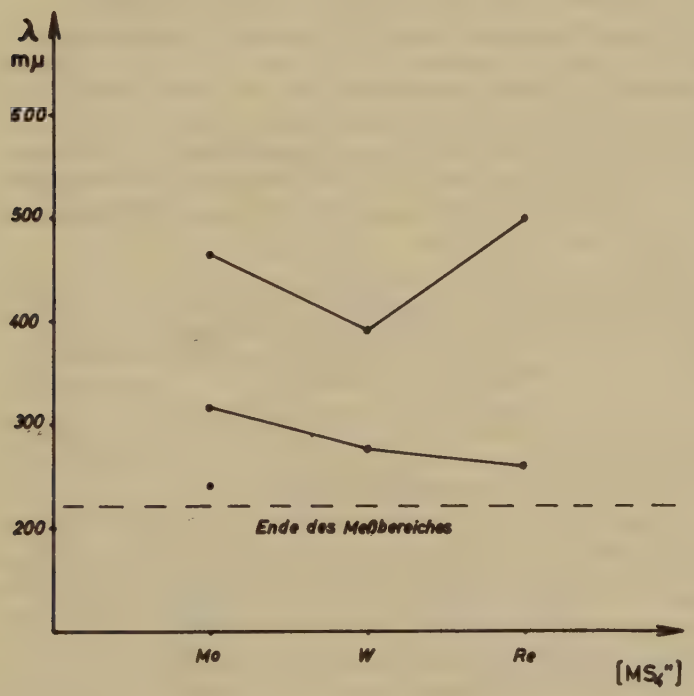

Fig. 4 Lage der Absorptionsbanden der Tetrathioanionen bei verschiedenen Zentralatomen.

Substituiert man S durch Se, so resultiert ebenfalls nur eine geringe Verschiebung der Absorptionsmaxima (Fig. 3 $(NH_4)_2WO_2Se_2$).

Von den Oxyanionen der Nebengruppenmetalle zeigen Vanadat, Chromat und Permanganat ebenfalls 2 Banden, während Molybdat, Wolframat und Rhenat nur eine Absorptionskante im UV aufweisen. Ausserdem sind die Extinktionskoeffizienten der Thio- bzw. Selenoanionen sehr viel grösser als die der Oxyanionen (siehe auch Diskussion).

b) Diskussion der Spektren.

Übergangsmetallkomplexe zeigen oft charakteristische Absorptionsspektren im sichtbaren und nahen ultravioletten Bereich. Erfolge bei ihrer Interpretation wurden mit Hilfe der Kristall-Feld-Theorie erzielt (KF). Dabei wird das Zentralatom im Feld der Liganden als statische Anordnung behandelt, d.h. die Energie der Elektronen des Zentralatoms wird durch das umgebende Ligandenfeld gestört.

Diese Näherung ist dann unbrauchbar, wenn man Zentralatom und Ligand nicht mehr als getrennte Systeme behandeln kann. Wenn also Überlappung des Zentralatoms und des Ligandenorbitals stattfindet.

Das macht sich auch experimentell bemerkbar, wenn die mit der KF berechneten Absorptionsspektren oder Feinstrukturen der Elektronenspinresonanzspektren nicht mit den gemessenen übereinstimmen.

Man muss in diesem Fall die Liganden in das System der Elektronen des Zentralatoms einbeziehen.

Die Spektren solcher Verbindungen nennt man auch Elektronen- oder Ladungsübergangsspektren (engl. Charge transfer spectra). Damit soll angedeutet werden, dass der Übergang von Ligandenelektronen auf das Zentralatom den Ionen-Ionen- oder Ionen-Dipolkomplex in ein Molekül oder Molekülanion verwandelt.

Die bindungstheoretische Näherungsmethode für solche Anionenkomplexe ist die Molecular Orbital Theorie (MO). Physikalisch ist die letztere (MO) der Grenzfall der Kristallfeldtheorie für den Fall starker Felder und grosser Polarisierbarkeit.

Wenn man die Liganden Orbitals explizite in Betracht zieht, ergibt sich daraus ein möglicher Elektronenübergang. In der Sprache der MO gibt es Übergänge von Orbitals mit d-Charakter auf solche mit Liganden-Charakter (p) und umgekehrt. Für die Einordnung eines Spektrums in diese Gruppe sprechen folgende Punkte :

a) Die Intensität ist mehrere Zehnerpotenzen grösser als bei Übergängen, die auf Kristallfeldeinflüsse zurückzuführen sind.

b) Locker gebundene Elektronen im Liganden und unbesetzte Niveaus im Zentralatom stehen für Übergänge bereit.

c) Der Komplex zeigt molekulare Eigenschaften, d.h. das Spektrum der Lösung ist nicht prinzipiell verschieden von dem des Kristalls.

Auch Stabilität, chemisches Verhalten usw. weisen darauf hin.

Die Molecular Orbital Theorie für tetraedrische Oxyanionen der Übergangsmetalle wurde zuerst von WOLFSBERG und HELMHOLZ (15) entwickelt. Sie erklärten damit die Spektren von $MnO_4^{=}$ und $CrO_4^{=}$. Fig. 5 gibt das von ihnen berechnete Termenschema wieder, die Energieverhältnisse entsprechen dem MnO_4^{-}.

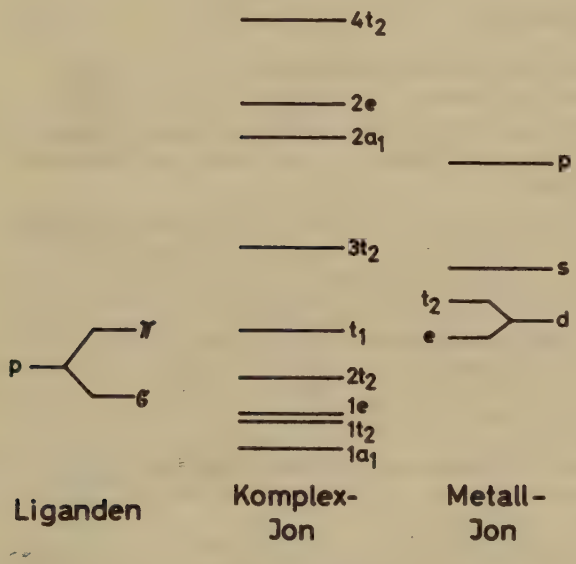

Fig. 5 Energieniveaus für MnO_4^{-}

Schon aus der KF ist bekannt, dass der Energieunterschied (Dq) der d-Niveaus verschiedener Symmetrie (e, t) für tetraedrische Felder besonders klein ist.

Die Verringerung von Dq hat auch in der MO zwei Gründe :

1.) Das Mischen von p- und d-Orbitals , da es Erniedrigung der Energie von 3 t_2 hervorruft.

2.) Die σ- und π- Liganden-Orbitals gehören zu denselben Symmetrieklassen, und die Energiedifferenz zwischen ihnen ist kleiner.

Das Ergebnis ist eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen e und t_2. WOLFSBERG und HELMHOLZ finden in $MnO_4^{'}$ eine Änderung der Reihenfolge von 2 e und 3 t_2.

A. D. LIEHR und C. J. BALLHAUSEN (16) nehmen an, dass der niedrigste Übergang $t_1 \rightarrow 2\,e$ ist. Diese beiden Standpunkte führen zu folgenden Elektronenkonfigurationen, die den Spektren zugrunde liegen :

WOLFSBERG und HELMHOLZ $\quad (t_1)^5\,(3\,t_2)$

LIEHR und BALLHAUSEN $\quad (t_1)^5\,(e)$

In jedem Fall ist aber der erlaubte Übergang ($^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$) neben verbotenen Übergängen.

Die wirkliche Konfiguration kann man nur durch genaue Untersuchung der verbotenen Übergänge in einer Umgebung mit gestörter Symmetrie festlegen.

In den besprochenen Anionen wirken auf die Bindungselektronen nur die Ligandenatome und das Zentralatom. Sie sind molekular, d. h. verschiedene Anionenkomplexe zeigen nur eine schwache Wechselwirkung miteinander. Ein Beweis dafür ist z. B., dass sich das Spektrum in wässriger Lösung von dem in Wasser-Alkoholgemischen und im Kristall kaum unterscheidet. Eine Wechselwirkung des Elektronensystems der Liganden mit benachbarten Komplexen oder Ionen im Kristall oder in der Lösung kann man aber nicht ganz ausschliessen (vgl. auch die Absorptionsspektren in Lösung und im Kristall). Im Extremfall kann sie so stark werden, dass keine Inselstrukturen mehr vorliegen. Der Kristall geht dann über in ein unendlich ausgedehntes Ionen- oder kovalentes Gitter, die Löslichkeit wird klein, die Ionenkomplexe zerfallen in Lösung.

Das kann man in der isosteren Reihe der MO_4^{n-} - Ionen zeigen (M = Mn, Cr, V, Ti). Wenn die Ladung des Zentralatoms abnimmt, wird der Sauerstoff weniger fest an das Zentralatom gebunden und die ursprünglich bindenden Elektronen der Sauerstoffatome werden fester an andere Kationen gebunden (z. B. K in K_nMO_4-Salzen). Ausserdem werden auch die d-Orbitals weniger fest an das Zentralatom gebunden, wenn die Ladung abnimmt. Die Energie des Elektronenübergangs nimmt zu, entsprechend eine Verschiebung der Absorption zum UV.

In Fig. 6 ist die Lage des ersten erlaubten Übergangs aus ($^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$) für MO_4^{n-} - Ionen angegeben. Die Verbreiterung der Banden (17), wenn man von Mn zu V geht, liegt ebenfalls nahe, dass in VO_4^{m} die Bindung nicht so fest ist wie in CrO_4^{n} oder $MnO_4^{'}$.

Wenn die nichtbindenden Sauerstoffelektronen benachbarte Kationen binden, werden die Unterschiede zwischen σ- und π- Bindungen schwächer bis sie schliesslich im Ionenkristall ineinander übergehen.

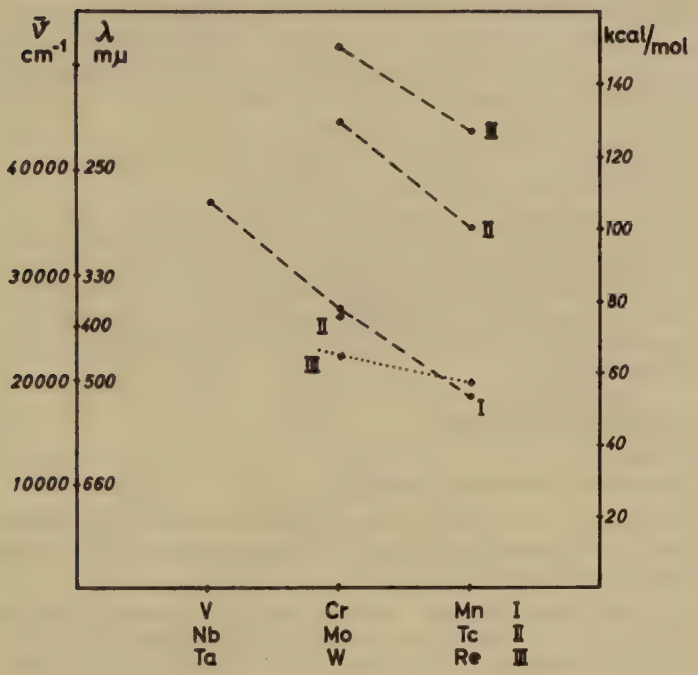

Fig. 6 Lage des niedrigsten Übergangs für MO_4^{n-} (o) und MS_4^{n-} (•) - Ionen.

Die Strukturen der entsprechenden Verbindungen zeigen keine Inselstrukturen mehr (vgl. Permanganat und Titanate). Auch bei Thioanionen gibt es diese Extremfälle (z. B. $AgAsS_2$ und Na_3AsS_4). Während Na_3AsS_4 ein Gitter aus Na^+ und AsS_4^{m} - Molekülen aufbaut, bildet $AgAsS_2$ ein kovalentes Gitter, Ag und As sind darin positiv polarisierte Bestandteile.

In Übereinstimmung mit dem oben Angeführten beobachtet man mit wachsender Kernladung in der gleichen Periode eine Verringerung der Übergangsenergie. Innerhalb einer Gruppe findet man eine Zunahme der Energie mit der Periodennummer. Denselben Gang beobachtet man bei den MS_4^{n-} - Ionen, wenn auch die Energie des ersten, niedrigsten Übergangs im allgemeinen geringer ist. Letzteres kann man ohne Schwierigkeiten aus dem Unterschied zwischen Sauerstoff und Schwefel verstehen.

Schwefel als Element der dritten Periode besitzt eine grössere Zahl von Elektronen, die von einem Feld leichter verschoben, d. h. polarisiert werden können. Man kann also annehmen, dass in diesem Fall die

Voraussetzungen für einen Ladungsübergang von Liganden zum Zentralatom verglichen mit O^{2-} in erhöhtem Masse gegeben sind.

Die Zuordnung der übrigen Peaks der MS_4^{n-} - Ionen, die zweiten und dritten (in der Reihenfolge ihrer Energie) Übergängen entsprechen, kann wegen der Unsicherheit (s. o.) im Termenschema nicht festgelegt werden.

In den Anionen $MO_{4-x}S_x^{n-}$ ändert sich die Symmetrie von T_d zu C_{3v} und C_{2v} und damit auch die Elektronenzustände.

HELMHOLZ, BRENAN und WOLFSBERG (18) haben solche Ionen mit der MO-Methode berechnet. Man kann auch hier die gefundenen Banden bestimmten Übergängen zuordnen. Festzuhalten ist die Tatsache, dass die Energie des niedrigsten Übergangs in ähnlicher Weise zunimmt wie bei MO_4^{n-} - und MS_4^{n-} - Ionen (siehe Fig. 3). Die charakteristische Form der Spektren für die einzelnen Symmetriegruppen bleibt erhalten.

III. Kinetische Untersuchungen

1) Messmethoden

a) Spektralphotometrische Messungen

In II wurde gezeigt, dass $MoS_4^{=}$ starke Absorptionsbanden im sichtbaren und UV Bereich aufweist. Man kann also spektralphotometrisch seine Konzentration verfolgen.

Aus Fig. 7 sieht man, dass das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist, d. h., ein linearer Zusammenhang zwischen der optischen Dichte ($\log I/I_0$) und der Konzentration besteht. Sowohl Reaktion 1) als auch Reaktion 2) wurden durch Messung des Absorptionsmaximums bei 465 $m\mu$ verfolgt.

Um das p_H - Gebiet festzustellen, in dem die Reaktion mit geeigneter Geschwindigkeit vor sich geht, wurden verschiedene Lösungen mit HCl titriert. Aus dem Verbrauch bei verschiedener Verdünnung kann man die Wasserstoffionenkonzentrationen berechnen, bei der die Reaktion praktisch momentan vor sich geht, d. h. ein Umschlag auftritt.

Die $MoS_4^{=}$ - Lösungen wurden mit Zitronensäurepuffern nach SÖRENSEN gemischt, so dass die $MoS_4^{=}$ - Konzentration 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l war. Die Abnahme des Peaks in Fig. 8 ist ein Mass für die Konzentrationsabnahme an $MoS_4^{=}$.

5 ml m/1ooo $(NH_4)_2MoS_4 + x\ H_2O$ ml	ml n/10 HCl	$[H^+]$	p_H
50	0,93	$1,65 \cdot 10^{-3}$	2,85
100	1,38	$1,28 \cdot 10^{-3}$	2,87
150	3,79	$2,38 \cdot 10^{-3}$	2,83

Mit dem entstandenen MoS_3 bzw. WS_3 veränderte sich der Untergrund; die Absorption für $MoS_4^{"}$ bzw. $WS_4^{"}$ wurde bei höheren Umsatzgraden korrigiert (siehe Fig. 8).

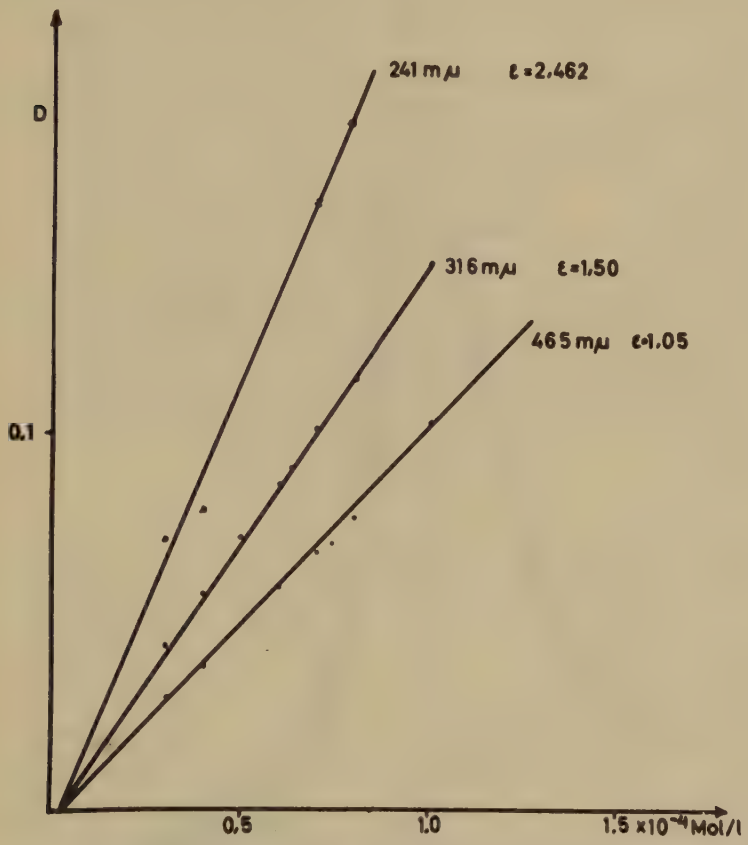

Fig. 7 Absorption von $MoS_4^{"}$ in Abhängigkeit von der Konzentration für drei Absorptionsmaxima.

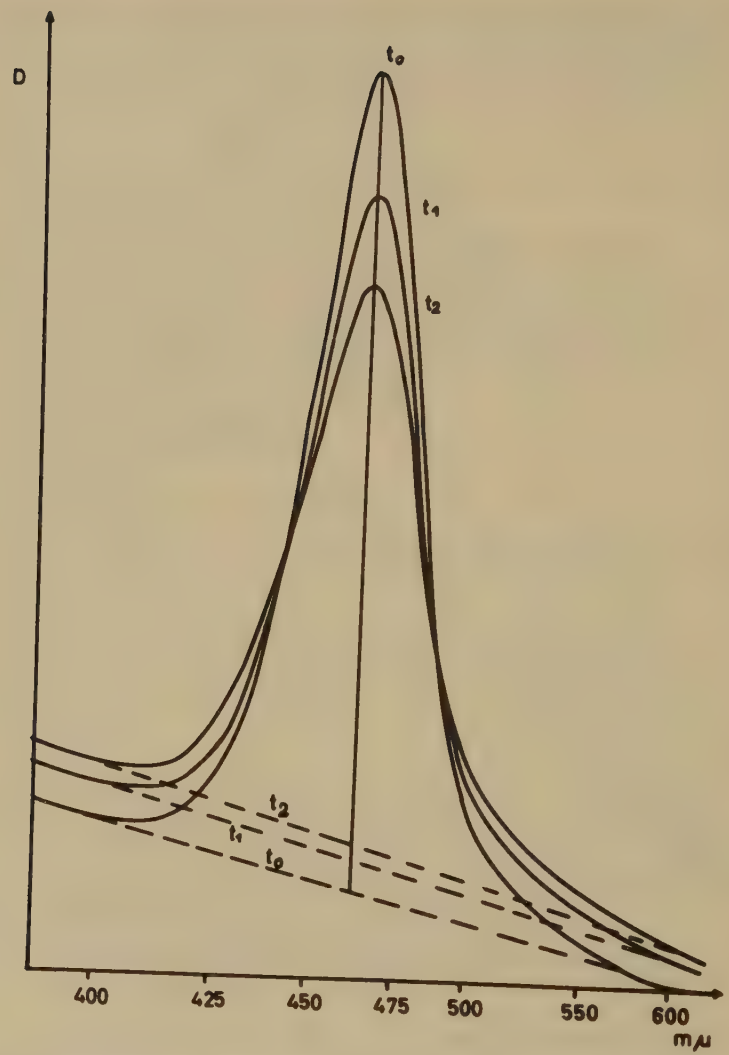

Fig. 8 Abnahme der Absorption bei 465 m bei Zerfall nach Reaktion 1 a) Korrektion des Untergrunds zur Zeit t_o, t_1, t_2.

b) Messung der Wasserstoffionenkonzentration

Aus dem Reaktionsschema 1) sieht man, dass 1 a) mit Wasserstoffionenverbrauch vor sich geht. Man kann die Geschwindigkeit dieser Reaktion deshalb auch messen, indem man den p_H in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

Im Anhang A werden Methoden diskutiert, die eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erlauben.

Im folgenden wird vor allem bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration gearbeitet (Anhang, II).

2) Durchführung der Experimente
a) Herstellung der Ausgangsverbindungen

Die Thiomolybdate- und wolframate wurden nach KRUESS bzw. CORLEIS (3, 4) hergestellt durch Einleiten von H_2S in Lösungen von Ammoniummolybdat- bwz. wolframat in NaOH. Die Ammoniumsalze sind schwerer löslich als die Alkalisalze und fallen nach ca. einem Tag kristallin aus. Die Dithiodioxysalze erhält man, wenn man die Reaktionslösungen kühlt. $(NH_4)_2MoS_4$ bildet im allgemeinen nadelförmige Kristalle. Über einen besonderen Kristallhabitus siehe Anhang B.

Tabelle 2

Analysen der Thiosalze

Verbindung	gefunden in %		theoretisch in %	
	Mo bzw. W	S	Mo bzw. W	S
K_2MoS_4	31,6	42,5	31,78	42,38
$(NH_4)_2MoS_4$	37,o	49,8	36,86	49,28
$(NH_4)_2MoO_2S_2$	42,7	27,9	42,13	28,o8
$(NH_4)_2WS_4$	52,2	36,3	52,92	36,83
$(NH_4)_2WO_2S_2$	58,4	19,4	58,21	2o,24

Zur Analyse wurden die Lösungen mit alkalischem H_2O_2 oxydiert und Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt nach Ausfällen von Hg_2MoO_4 bzw. Hg_2WO_4. Mo wurde nach Reduktion mit Zn im Jones-Reduktor mit $KMnO_4$ titriert, W nach Verglühen von Hg_2WO_4 als WO_3 ausgewogen.
$KReO_3S$ wurde nach W. FEIT (9) hergestellt. Die Produkte waren aber nicht analysenrein. Die dunkle Färbung der Lösungen führt FEIT auf " mehrfach geschwefelte Perrhenate" zurück. 2OO mg $KReO_4$ wurden in 5O ml Wasser aufgelöst, 25 ml davon mit der gleichen Menge konz. NH_3 versetzt, das mit H_2S gesättigt war. Die Lösung hatte eine leicht rosa Färbung, die sich ständig verstärkte. Das Absorptionsspektrogramm

zeigt bei 500 mμ und bei 300 mμ einen Peak. Bei Verdünnung der Lösung fällt schwarzes Re_2S_7 aus, und die Lösung ist lichtgelb gefärbt. Sie zeigt die Banden des ReO_2S_2' und ReO_3S'.

Zur Herstellung der Selenmolybdate bzw. wolframate wurde nach den Angaben von WENDHORST (14) bzw. LEHNERT und FRUENAN (5) gearbeitet. K_2MoSe_4 ist sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, und es ist auch in Lösung unbeständig. Es gelang nicht, Absorptionsspektren aufzunehmen ; dasselbe gilt für $(NH_4)_2WSe_4$. Die $(NH_4)_2WO_2Se_2$-Kristalle sind an trockener Luft einigermassen stabil. In Lösung tritt bald Zersetzung ein. Zur Aufnahme des Spektrums wurden sie in luftfreiem Wasser in der Küvette aufgelöst und innerhalb einer Minute das Lösungsspektrum gemessen.

b) Durchführung der Messungen

Alle spektralphotometrischen Messungen wurden mit dem Beckman-DK 2 - Modell durchgeführt. 1 ml einer $(NH_4)_2MoS_4$ - lösung wurden in der Küvette (Quarzfenster, Lichtweg 1 cm) vorgelegt und dann 3 ml Pufferlösung zugegeben. Wenn die Reaktionen langsam genug abliefen, wurden die Lösungen in einem Messkolben gemischt und in Zeitabständen von 10 bis 60 Minuten je 2 - 4 ml zur Messung entnommen.

Bei der Hydrolysereaktion wurden die Lösungen ebenfalls in einen Messkolben gebracht ; diese wurden in einem Thermostaten auf der jeweiligen Reaktionstemperatur gehalten.

Die p_H-metrischen Untersuchungen bei konstanter Zugabegeschwindigkeit der Säure wurden mit einem Titrigraphen der Firma Metrohm durchgeführt. Die Säure wird mit einer motorgetriebenen Kolbenbürette zugegeben. Die Zugabegeschwindigkeiten können verändert werden.

Legt man 100 ml Lösung vor, so hat man bei Zugabe von ca. 1 ml 1 N Säure eine p_H-Änderung auf $p_H = 2$. Der Fehler, den man durch Verdünnung in der Konzentration der vorgelegten $(NH_4)_2MoS_4$ - Lösung erhält, ist ca. 1% . Man kann den Einfluss der Verdünnung, der proportional der zugegebenen Gesamtmenge ist, auch rechnerisch korrigieren.

Hier wie bei der Messung mit konstanter Wasserstoffionenkonzentration wird der Verdünnungsfehler umso kleiner, je konzentrierter die zugegebene Säure ist. Da aber bei grosser Säurekonzentration die Zugabemengen klein werden und deshalb nicht mehr genau zu messen und zu regulieren sind, wurde nur mit Säurekonzentrationen von 1 - 5 N gearbeitet.

3) Die Zerfallsreaktion

In Fig. 9 - 16 und den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen wiedergegeben, die nach den Methoden gewonnen wurden, die in 1) beschrieben wurden.

Gemäss Gleichung 1 a) erhält man die Änderung der MoS_4" - Konzentration :

$$\frac{d\,[MoS_4"]}{dt} = -k_a[MoS_4"]\,[H^+] \qquad (3)$$

Bei zeitlich nicht veränderlicher Wasserstoffionenkonzentration kann man integrieren und erhält das Zeitgesetz (pseudo) erster Ordnung :

$$\ln \frac{[MoS_4"]_t}{[MoS_4"]_o} = -k_a[H^+]\,t = -k\,t \qquad (4)$$

Dabei ist $[MoS_4"]_t$ die jeweilige Konzentration zur Zeit t und $[MoS_4"]_o$ die Anfangskonzentration an Thiomolybdat. Die Gleichung gibt an, dass $\ln [MoS_4"]_t / [MoS_4"]_o$ in Abhängigkeit von der Zeit linear abnimmt. In Fig. 11, 12, 13 sieht man, dass diese Forderung erfüllt ist.

Trägt man die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen den p_H auf, bei dem gemessen wurde, so erhält man Geraden. Im Falle des WS_4" macht sich bei grösseren p_H - Werten schon der Einfluss der Hydrolyse bemerkbar, so dass die Kurve in Fig. 14 umbiegt. Die Steigung der Geraden ist für MoS_4" bzw. WS_4" ca. - 1, für MoO_2S_2" ca. - 2.

Während man gemäss Gleichung 1 a) für den Zerfall des MoS_4" eine lineare Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration findet, erhält man beim MoO_2S_2" den Exponenten 2 entsprechend einer Formulierung :

$$MoO_2S_2" + 2\,H^+ \rightarrow MoS_3 + H_2S$$

Beim Zerfall des MoS_4" nimmt der Logarithmus der Konzentration über lange Zeiten linear mit t ab. Man sieht aus Fig. 12, dass bei MoO_2S_2" diese Verhältnisse nur über einen kurzen Zeitraum vorliegen. Das ist auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Bei 465 m findet man gleichzeitig eine Zunahme der Absorption entsprechend einer Bildung von MoS_4".

Tabelle 3

Zersetzung von $MoS_4^{"}$ in Abhängigkeit vom p_H

Zeit t min	D	D/D_o	log D/D_o	p_H
o	137	1	o	4,2
16	135	o. 98	o. 93	
52	135	o. 971	o. 987	
125	124	o. 9o5	o. 957	
2o9	119. 5	o. 873	o. 941	
o	14o	1	o	4
35	138	o. 984	o. 993	
1o1	122	o. 87o	o. 939	
151	111	o. 795	o. 9o5	
28o	9c, 6	o. 648	o. 811	
o	6o	1	o	
264	39. 5	o. 654	o. 82o	
o	144	1	o	3, 8
8	139	o. 965	o. 984	
26	136	o. 945	o. 975	
41	132	o. 917	o. 962	
85	119	o. 827	o. 917	
122	11o	o. 764	o. 884	
171	1o5	o. 723	o. 86o	
2o6	99	o. 7o8	o. 85o	
o	1o3	1	o	3, o
9	91. 5	o. 884	o. 946	
13	87. o	o. 845	o. 927	
2o	79	o. 767	o. 885	
27. 5	71	o. 688	o. 838	
31	77	o. 747	o. 874	
41. 5	67	o. 65o	o. 813	
47	63	o. 612	o. 787	
56. 5	58. 5	o. 568	o. 756	
o	53	1	o	2, 2
2	5o	o. 945	o. 979	
7	47	o. 888	o. 948	
12	45	o. 851	o. 931	
37	39. 5	o. 748	o. 873	
82	33	o. 623	o. 797	

Zeit t min	D	D/D_o	log D/D_o	P_H
o	52	1	o	2,4
2	51.8	o.991	o.996	
7	5o	o.962	o.984	
11	48	o.923	o.965	
47.5	4o.5	o.779	o.888	
1o5.5	34.8	o.67o	o.826	
o	1o4	1	o	1,8
1	87	o.836	o.923	
2	75	o.721	o.858	
3	67	o.645	o.858	
4.5	6o.5	o.582	o.765	
6	55	o.528	o.724	
8	49.5	o.476	o.678	
o	1o3.5	1	o	2,o
1	99.5	o.961	o.983	
3	93.5	o.9o3	o.856	
4.5	89	o.86o	o.935	
7	84	o.812	o.91o	
26.5	56.5	o.543	o.736	
32.5	53	o.512	o.71o	
49	44	o.425	o.629	
o	1o2	1	o	3,2
1.5	1o1	o.99		
9	94	o.922	o.964	
15.5	88	o.863	o.934	
26	79	o.784	o.889	
37	72	o.7o6	o.849	
48	65	o.638	o.8o4	
62.5	57	o.558	o.747	
o	111	1	o	3,4
15	1o2	o.92o	o.964	
23	99	o.892	o.95	
33	93.5	o.835	o.922	
47	87	o.777	o.89	
52	82	o.732	o.865	
69.5	76.5	o.683	o.834	
89	7o	o.626	o.796	
96	67	o.598	o.777	
1o2.5	65	o.581	o.764	
1o9.5	62.5	o.557	o.747	
128	57.5	o.513	o.711	

Zeit t min	D	D/D_o	log D/D_o	p_H
o	1o9	1	o	3,6
32	97	o.889	o.949	
66.5	85	o.78	o.892	
8o	8o.5	o.738	o.868	
98	75.5	o.692	o.84o	
111	71	o.651	o.814	
12o	67	o.614	o.788	
14o.5	62.5	o.573	o.758	

Tabelle 4

Zerfall von $MoO_2S_2^{"}$ in Abhängigkeit vom p_H

Zeit t min	D	D/D_o	log D/D_o	p_H
o	1o4	1	o,	2,o
2	95	o.914	o.961	
5.5	88	o.846	o.928	
9	82	o.789	o.897	
19	68.5	o.658	o.819	
26	66.5	o.64o	o.8o3	
35	6o.o	o.576	o.761	
66	53	o.51o	o.7o8	
74	43	o.413	o.617	
o	57	1	o	1,8
1	53	o.93o	o.969	
5.5	38.5	o.678	o.832	
1o.5	3o.o	o.528	o.722	
15.5	24.5	o.43o	o.634	
o	56	1	o	2,o
1	53	o.947	o.976	
5.5	48	o.858	o.933	
11.5	42.5	o.76o	o.881	
51	29.5	o.529	o.724	
25	38.5	o.689	o.838	
61	41	o.396	o.598	2,o
64	37	o.358	o.554	

Zeit t min	D	D/D_o	log D/D_o	p_H
o	111	1	o	2,2
1.5	1o8	o.973	o.988	
5	1o2	o.92o	o.963	
32.5	76	o.685	o.836	
55	62	o.559	o.747	
o	1o5.5	1	o	2,4
3	1o3	o.977	o.99o	
45	78	o.74o	o.869	
97	65	o.61o	o.79o	
113	6o	o.568	o.755	

Tabelle 5

Zerfallskonstanten von $MoS_4^{=}$ in Abhängigkeit vom p_H

p_H	k (min^{-1})	- log k
4,2	o,325. $1o^{-3}$	3.488
4,o	o,684. $1o^{-3}$	3.165
3,8	o,995. $1o^{-3}$	3.oo2
3,6	1,663. $1o^{-3}$	2.779
3,4	2,51 . $1o^{-3}$	2.6oo
3,2	4,17 . $1o^{-3}$	2.38o
3,o	6,72 . $1o^{-3}$	2.173
1,8	67,1 . $1o^{-3}$	1.138
1,6	116,2 . $1o^{-3}$	o.935
1,4	166,5 . $1o^{-3}$	o.779
2,4	o,75 . $1o^{-3}$	3.125
2,o	1,49 . $1o^{-3}$	2.827
1	4,8 . $1o^{-3}$	2.319
o	3o . $1o^{-3}$	1.523

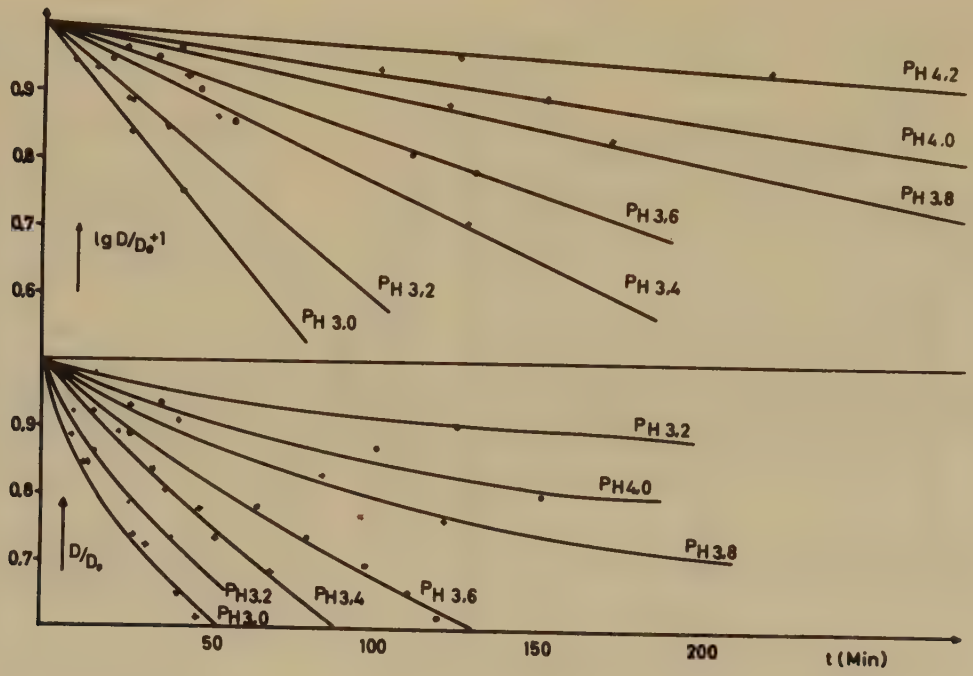

Fig. 9 Relative Abnahme der Konzentration von $MoS_4^{"}$. D/D_o und log D/D_o in Abhängigkeit von der Zeit.

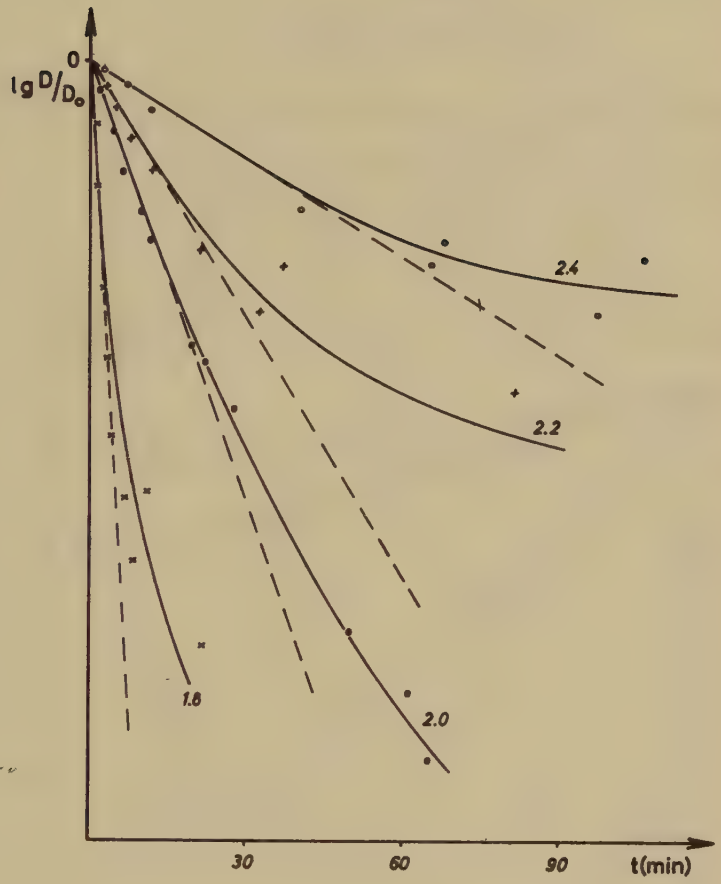

Fig. 10 Relative Abnahme der Konzentration von $MoO_2S_2^{"}$ (D/D_o) mit der Zeit

Tabelle 6

Zerfallskonstanten von $MoO_2S_2^{"}$
in Abhängigkeit vom p_H

p_H	k (min^{-1})	- log k
1,8	o,o13o7	1.512
1,8	o,o1616	1,21o
2,o	o,oo96	2.o18
2,2	o,oo64	2.194
2,4	o,oo25	2.6o2

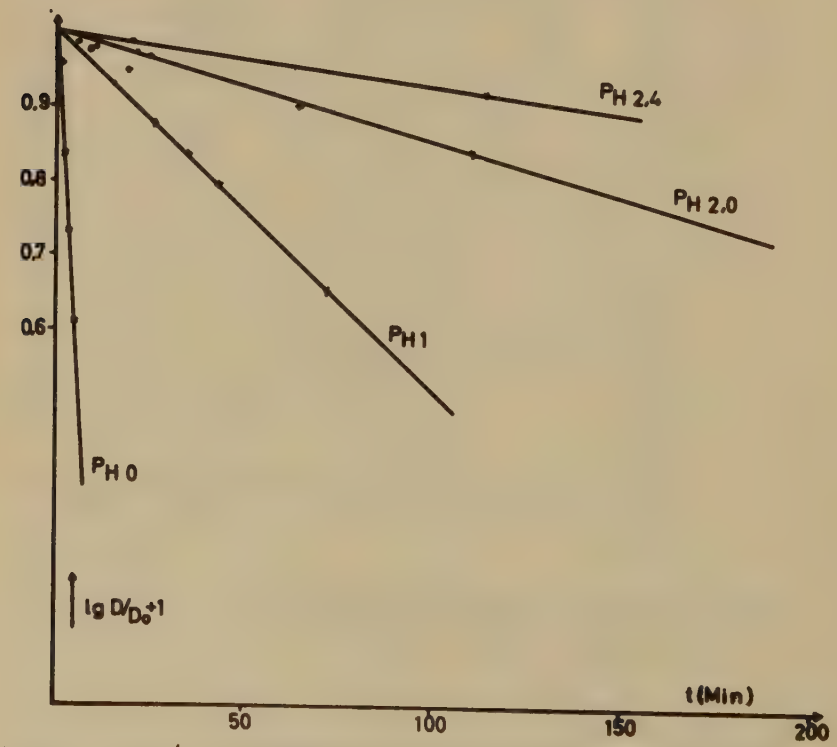

Fig. 11 log D/D_o in Abhängigkeit von der Zeit beim Zerfall von $WS_4^{"}$

Fig. 12 Logarithmus der Zerfallskonstanten für MoS_4" und WS_4" in Abhängigkeit vom p_H.

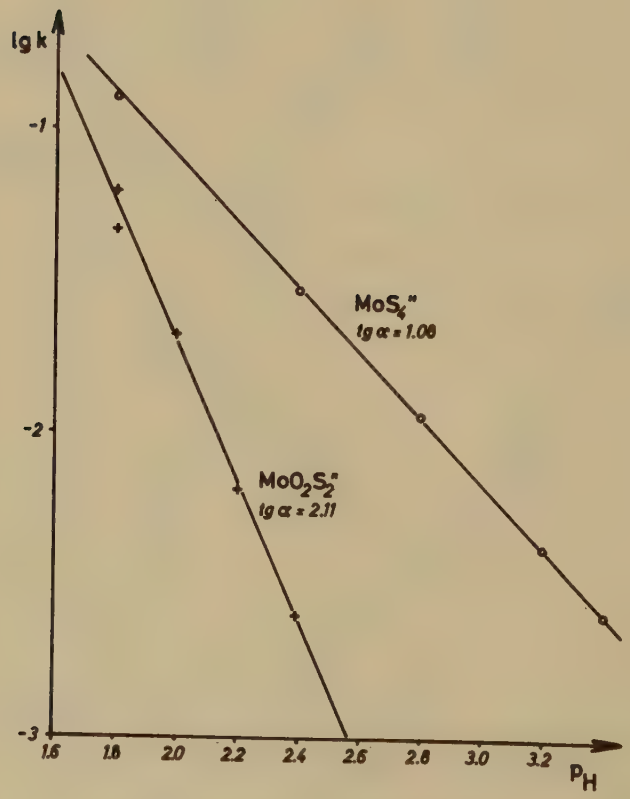

Fig. 13 log K der Zerfallsreaktionen in Abhängigkeit vom p_H.

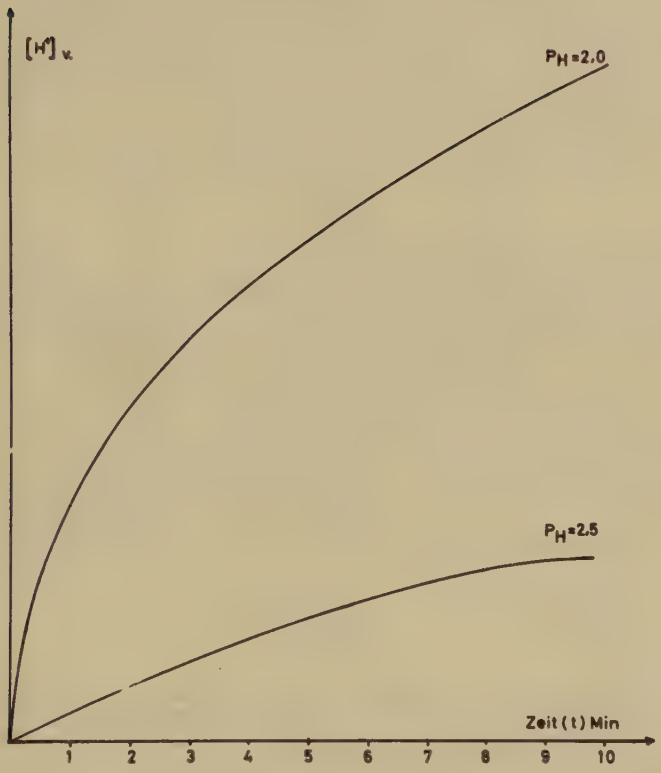

Fig. 14 Verbrauch an Wasserstoffionen beim Zerfall von MoS_4" für zwei p_H-Werte.

In Fig. 14 ist der Verbrauch an Wasserstoffionen bei der Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen wie er vom Schreiber des p_H-Staten registriert wird. Trägt man den Ausdruck $\log(1 - H_{verb.}/[MoS_4"])$ in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man aus den Daten von Fig. 14 die in Fig 15 dargestellten Kurven. Sie stellen Geraden dar und weichen nur für hohe Umsatzgrade von der Linearität ab. Nach Gleichung 14 A kann man aus der Steigung der Geraden K ermitteln.

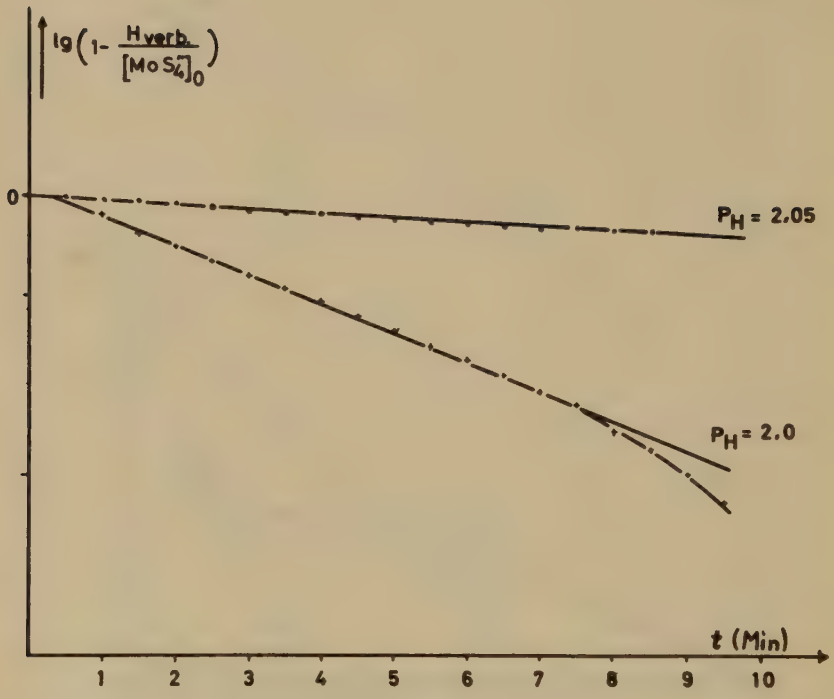

Fig. 15 log (1 - $H_{verb.}$ /$[MoS_4^{=}]_0$) (siehe Gleichung 14 A) in Abhängigkeit von der Zeit.

Nach Gleichung 14 A müssen alle Geraden durch den Ordinatenpunkt Null gehen. Wenn das nicht der Fall ist, hängt es mit der Unsicherheit in der Messung des Reaktionsbeginns zusammen. Dies bewirkt eine Verschiebung der Zeitachse.

Die Ergebnisse der in 1 a) und 1 b) diskutierten Methoden stimmen überein. Letztere lassen sich vor allem auch dann anwenden, wenn die Reaktionspartner im Sichtbaren und UV nicht absorbieren, so dass spektralphotometrische Methoden nicht anwendbar sind. Zu orientierenden Versuchen ist die Methode der konstanten Zulaufgeschwindigkeit besonders geeignet (siehe Anhang A I), aber es ist schwer, damit p_H-Abhängigkeiten oder Reaktionsordnungen zu messen.

Die in Anhang A II) und III) diskutierten Methoden sind aber der Spektralphotometrie völlig gleichwertig. Die Versuche mit ReS_4' bzw. ReO_3S' konnten nicht quantitativ durchgeführt werden, da sich die entsprechenden Verbindungen noch nicht rein in Substanz darstellen lassen. Qualitative Beobachtungen zeigen aber, dass die Zerfallsreaktionen schon bei p_H 8 - 10 einsetzen.

Zur Erklärung der oben gefundenen experimentellen Tatsachen könnte man zunächst einfach annehmen, dass Gleichung 1 a)

$$MoS_4'' + H^+ \rightarrow MoS_3 + HS'$$

$$\text{bzw.} \quad MoO_2S_2'' + 2H^+ \rightarrow MoO_xS_y + H_2S + \ldots.$$

den geschwindigkeitsbestimmenden Schnitt der oben untersuchten Reaktion beschreibt. Mit diesen beiden Gleichungen könnte man die lineare bzw. quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration erklären.

Es ist aber bekannt (10), dass Ionenreaktionen sehr schnell (Relaxationszeit $\tau \approx 10^{-8}$ sec) vor sich gehen. MoS_4'' ist mit $HMoS_4'$ und H_2MoS_4 im Gleichgewicht. Diese Verbindungen können zwar in Substanz noch nicht hergestellt werden, aber es sind ähnliche Säuren wie z. B. H_2CS_3 überraschend stabil.

Wir wollen folgenden Mechanismus für die Zerfallsreaktion diskutieren, z. B. für MoS_4''

$$MoS_4'' + H^+ \overset{1}{\rightleftharpoons} HMoS_4' + H^+ \overset{2}{\rightleftharpoons} H_2MoS_4$$

$$\overset{3}{\downarrow} k_1 \qquad\qquad \overset{4}{\downarrow} k_2$$

$$HS' + MoS_3 \qquad\qquad H_2S + MoS_3$$

Die eigentliche geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist nicht 1 oder 2 , sondern 3 oder 4, d. h. der Zerfall der intermediär entstehenden Verbindungen $HMoS_4'$ bzw. H_2MoS_4. Diese stehen über 1 und 2 mit MoS_4'' im Gleichgewicht.

Untersuchen wir zunächst den Fall, in dem Reaktion 3 geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Konzentration des intermediär entstehenden $HMoS_4'$ ist dann geschwindigkeitsbestimmend (11).

$$\frac{d\,[MoS_4''] + c_1[HMoS_4']}{dt} = -k_1[HMoS_4'] \qquad 3)$$

In Gleichung 2 haben wir angenommen, dass die Absorption nicht nur von MoS_4'', sondern auch von $HMoS_4'$ bewirkt wird. Da diese Absorptionen nicht notwendigerweise gleich sein müssen (siehe II), haben wir einen Koeffizienten c_1 eingeführt, von dem wir im weiteren annehmen wollen, dass er sich nicht allzusehr von 1 unterscheidet.

Mit dem Gleichgewicht 2 kann man Gleichung 3) umformen :

$$HMoS_4' \rightleftharpoons MoS_4'' + H^+$$

$$\frac{[MoS_4''][H^+]}{[HMoS_4'']} = K_2$$

K_2 ist die zweite Dissoziationskonstante der Säure H_2MoS_4.

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt}\left(1 + \frac{c_1[H+]}{K_2}\right) = \frac{-k_1[H+][MoS_4'']}{K_2}$$

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_1[MoS_4'']}{\frac{K_2}{[H^+]} + c_1} \qquad 3)$$

Für den Fall, dass $[H^+] \gg K_2$ bzw. $p_H \gg pK_2$ ist, kann man $\frac{K_2}{[H^+]}$ gegen c_1 vernachlässigen.
Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist dann nicht mehr von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig.

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_1[MoS_4'']}{c_1} \qquad 4)$$

Ist $[H^+] \ll 1$ und $K_2 \approx 1$, dann wird der erste Term in Gleichung gross gegen den zweiten, man erhält

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_1[H^+][MoS_4'']}{K_2} \qquad 5)$$

eine lineare Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. Bei H_2SO_4 misst man $K_2 = 0{,}013$. Nimmt man an, dass sich im ungünstigsten Falle K_2 ebenfalls in dieser Grössenordnung bewegt, so müsste die Gerade in Fig. 13 bei p_H 2 von $[H^+]$ unabhängig werden. Da ein Umbiegen nicht beobachtet wurde, und weil man kaum annehmen kann, dass K_2 grösser als bei H_2SO_4 ist, wollen wir die zweite Möglichkeit untersuchen :

Reaktion 3 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, ihr sind Gleichgewichte 1 und 2 vorgelagert. Die Änderung der optischen Dichte und damit der Konzentration mit der Zeit kann man schreiben:

$$\frac{d([MoS_4''] + c_1[HMoS_4'] + c_2[H_2MoS_4])}{dt} = k_2[H_2MoS_4] \qquad 6)$$

Mit den Gleichgewichten :

$$H_2MoS_4 \rightleftharpoons H^+ + HMoS_4' \quad ; \quad \frac{[H^+][HMoS_4']}{[H_2MoS_4]} = K_1$$

$$HMoS_4' \rightleftharpoons H^+ + MoS_4'' \quad ; \quad \frac{[H^+][MoS_4'']}{[HMoS_4']} = K_2$$

erhält man aus 6) :

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt}\left(1 + \frac{c_1[H^+]}{K_2} + \frac{c_2[H^+]^2}{K_1}\right) = -\frac{k_2[H^+]^2[MoS_4'']}{K_1 \cdot K_2} \qquad 7)$$

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_2[MoS_4'']}{\frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \frac{c_1 \cdot K_1}{[H^+]} + c_2}$$

Mit $[H^+] \approx K_1$ d.h. $p_H \approx pK_1$ folgt :

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_2[MoS_4'']}{\frac{K_2}{[H^+]} + c_1 + c_2}$$

Nehmen wir an, es handelt sich um eine starke Säure, dann ist $K_2 < K_1$ und $K_2 < 1$, d.h. da $HMoS_4'$ eine sehr viel schwächere Säure ist als H_2MoS_4, kann man das erste Glied unter dem Bruchstrick vernachlässigen. Man erhält :

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_2}{c_1 + c_2}[MoS_4''] \qquad 8)$$

Die Reaktion ist unabhängig vom p_H.

Ist $p_H \approx pK_2$, dann gilt :

$$\frac{d[MoS_4'']}{dt} = \frac{-k_2[MoS_4'']}{\frac{K_1}{[H^+]}(1 + c_1) + c_2}$$

Wegen $K_2 < K_1$ und $K_1 \approx 1$ ist der erste Term unter dem Bruchstrich viel grösser als der zweite. Man erhält in diesem p_H - Gebiet :

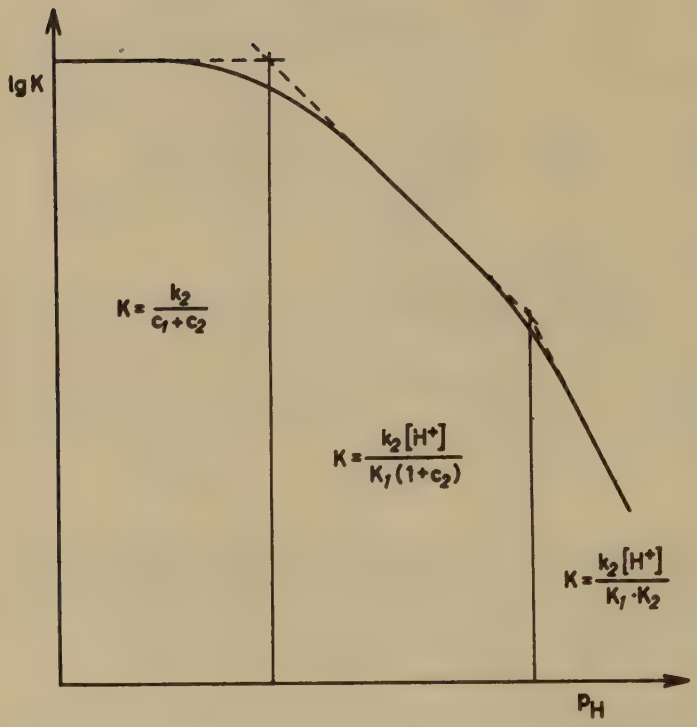

Fig. 16 Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom p_H. Nach Gleichung 8), 9), 1o).

$$\frac{d[MoS_4^{=}]}{dt} = \frac{-k_2 [H^+]}{K_1 (1 + c_1)} [MoS_4^{=}] \qquad 9)$$

eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom p_H. Ist schliesslich $K_2 \simeq K_1 \simeq 1$ und $[H^+]$ 1, dann kann man neben dem Glied mit $[H^+]^2$ die beiden anderen vernachlässigen. Für

die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man

$$\frac{d[MoS_4^{\prime\prime}]}{dt} = \frac{-k_2}{K_1 \cdot K_2} [H^+]^2 [MoS_4^{\prime\prime}] \qquad 10)$$

eine quadratische Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. In Fig. 16 sind die drei Gebiete eingezeichnet, in denen Gleichung 8), Gleichung 9) und Gleichung 10) gelten. Gleichung 7) beschreibt die ausgezogene Kurve. Der Abschnitt 1 konnte bei unseren Messungen nicht gefunden werden, obwohl bis p_H 1,5 Versuche gemacht wurden. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass K_1 ziemlich grosse Werte annehmen bzw. die den entsprechenden Anionen zugrundeliegenden Säuren stark dissoziiert sind.

a) Hydrolysereaktionen

1 ml 5.10^{-3} molar $(NH_4)_2MoO_2S_2$ in Pufferlösungen vom p_H 6,4 - 9,2 zeigen, dass die Hydrolyse innerhalb der Streuung der Messungen unabhängig vom p_H ist (Fig. 17). Die Hydrolyse geht nach folgender Gleichung als Umkehrung der Bildungsreaktionen vor sich (2o) und (2d) :

$$MoO_2S_2^{\prime\prime} + H_2O \overset{k_1}{\rightleftharpoons} MoO_3S^{\prime\prime} + H_2S$$

$$MoO_3S^{\prime\prime} + H_2O \overset{k_2}{\rightleftharpoons} MoO_4^{\prime\prime} + H_2S$$

Da sich intermediär keine Konzentrationszunahme von $MoO_3S^{\prime}$ feststellen lässt, muss $k_1 > k_2$ sein, d.h. die Hydrolyse von $MoO_3S^{\prime\prime}$ erfolgt mindestens genau so schnell oder schneller als die Hydrolyse von $MoO_2S_2^{\prime\prime}$.

Bei $(NH_4)_2MoS_4$ findet man nach mehreren Tagen bei Zimmertemperatur noch keine Abnahme der Konzentration. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist kleiner als die des $MoO_2S_2^{\prime\prime}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde aus der Anfangssteigung der Konzentrations-Zeit Kurven ermittelt. In Fig. 18 ist D in Abhängigkeit von der Zeit für $MoO_2S_2^{\prime\prime}$ bei 60°C aufgetragen, entsprechend der Gleichung :

$$\frac{MoO_2S_2^{\prime\prime}}{dt} = -k_1[MoO_2S_2^{\prime\prime}][H_2O]$$

folgt für die Tangente an der Stelle t = o mit $[H_2O]$ = konst.

$$\frac{d[MoO_2S_2^{\prime\prime}]}{dt} = -k_1 [MoO_2S_2] \qquad 11)$$

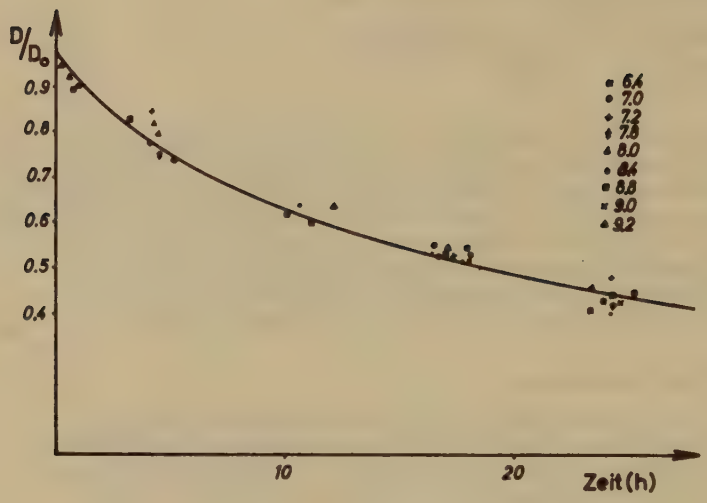

Fig. 17 Hydrolyse von $(NH_4)_2MoO_2S_2$ bei Zimmertemperatur. Die Zahlen bei den einzelnen Punkten bezeichnen den p_H der Lösung.

Die Steigungen verhalten sich wie die Konzentrationen, d.h. wie 1 : 1, 5 : 2,o (Fig. 18 Tab. 7)

Tabelle 7

Konzentrationsabhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit ($6O^o$; $(NH_4)_2MoO_2S_2$).

Zeit	D	D/D_o	log D/D_o	c_o(molar)	k
o	2oo	1	o	o,48. $1o^{-3}$	
o,25	153,5	o,767	o,885		
o,5	114	o,571	o,756		
o,66	99	o,595	o,694		
1	79	o,395	o,596		
o	137	1	o	o,36. $1o^{-3}$	
o,25	91	o,665	o,822		
o,5	7o	o,511	o,7o8		
o,66	52	o,38o	o,58o		
1	34	o,298	o,394		

Zeit	D	D/D_o	log D/D_o	c_o(molar)	k
o	83	1	o	o, 24. $1o^{-3}$	
o, 25	62	o, 747	o, 873		
o, 5	38	o, 457	o, 661		
o, 66	27	o, 325	o, 512		
1	21, 5	o, 289	o, 413		

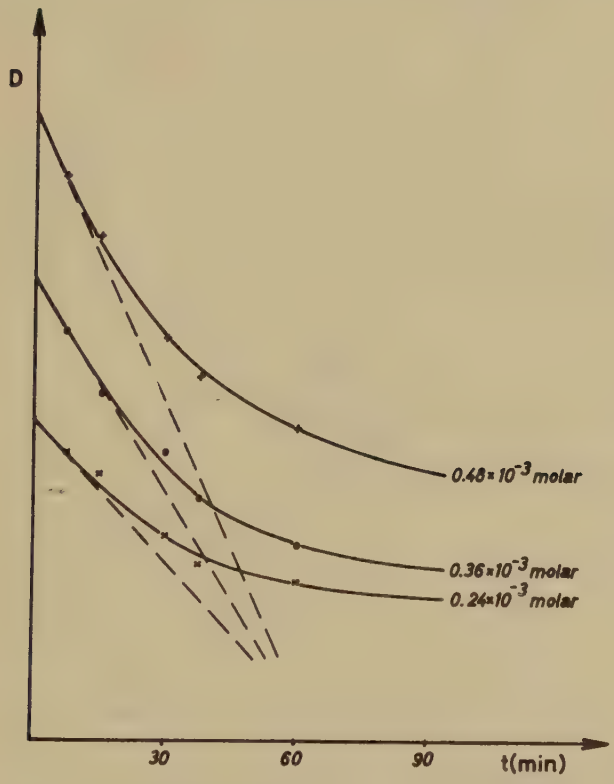

Fig. 18 Hydrolyse von $MoO_2S_2^{=}$ bei 60°C.

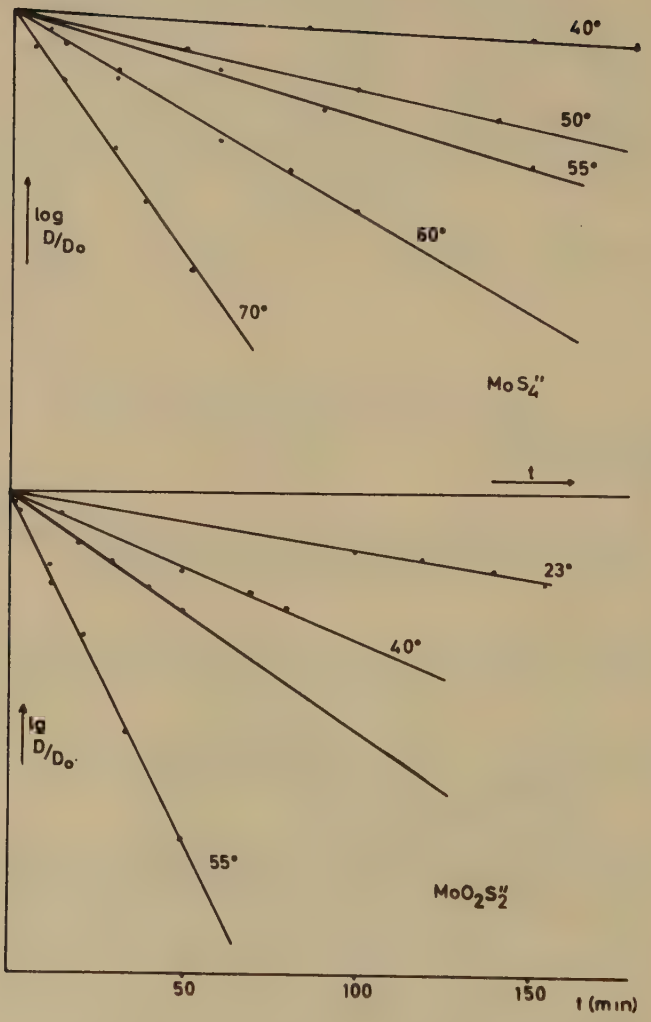

Fig. 19 Hydrolyse von $MoO_2S_2^{''}$ und $MoS_4^{''}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Messung in Abhängigkeit von der Temperatur wurden 20 ml Puffer mit 3 ml m/1000 $(NH_4)_2MoO_2S_2$ gemischt und die zeitliche Veränderung des Spektrums insbesondere der Peaks bei 390 m verfolgt.

Im log D/D_0 - t Diagramm erhält man nach Gleichung 11) Geraden, Neben-und Rückreaktionen fallen auch bei höherer Temperatur nicht ins Gewicht. Bildung von MoO_3S'' wurde nicht beobachtet, daraus kann man schliessen, dass die Hydrolysengeschwindigkeit des MoO_3S'' grösser oder mindestens gleich der des MoO_2S_2'' ist. ($k_1 > k_2$)

Auch bei MoS_4'' beobachtet man keine Ansammlung von MoO_2S_2'' ; d.h. im gesamten Temperaturbereich hydrolysiert MoO_2S_2'' schneller als MoS_4''.

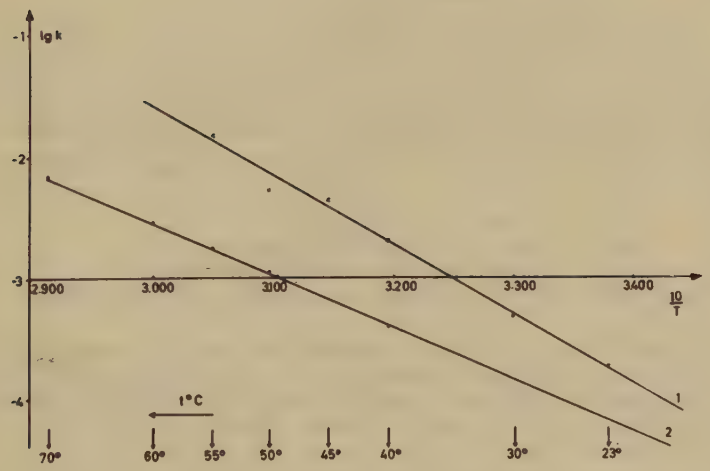

Fig. 20 Temperaturabhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit von MoS_4'' und MoO_2S_2''.

Tabelle 8

Hydrolyse von $(NH_4)_2MoO_2S_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

T (°C)	T (°K)	$1/T.10^3$	$k(min^{-1})$	log k + 4
25	296	3,378	$1,8.10^{-4}$	0,256
30	303	3,145	$4,47.10^{-4}$	1,65
45	318	3,300	$4,89.10^{-4}$	0,69
40	313	3,195	20.10^{-4}	1,301
50	323	3,096	58.10^{-4}	1,763
55	328	3,049	155.10^{-4}	2,190

Tabelle 9

Hydrolyse von $(NH_4)_2MoS_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur

T(°C)	T(°K)	$1/T.10^3$	$k(min^{-1})$	log k + 4
40	313	3,195	$0,25.10^{-3}$	0,398
50	323	3,096	$1,11.10^{-3}$	1,045
55	328	3,049	$1,42.10^{-3}$	1,149
60	333	3,003	$2,83.10^{-3}$	1,452
70	343	2,915	7.10^{-3}	1,846

Ein konstanter Endwert für die Konzentration des MoO_2S_2" und MoS_4" entsprechend einer Gleichgewichtskonzentration bei der Hydrolyse konnte nicht gefunden werden. Daraus kann man schliessen, dass die Gleichgewichte (2) bzw. (4) stark nach links verschoben sind (siehe auch Bildungsreaktion).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeitskonstanten erhält man als Aktivierungsenergien für die Hydrolyse :

MoO_2S_2" 26,5 kcal

MoS_4" 19,7 kcal

b) Bildungsreaktionen

Es wurden 5 ml Ammoniummolybdatlösung (m/1oo bezogen auf Mo) mit 3 ml m/1oo NaHS Lösung und 2O ml Puffer (p_H 8,2 - 1o) gemischt. Die Konzentrationszunahme in Abhängigkeit von der Zeit ist in Fig. 21 dargestellt. Die Konzentration an MoO_3S'' und MoO_2S_2'' erreicht ein Maximum, um dann wieder auf einen konstanten Wert abzusinken.

Für die Umsetzung kann man aus den Gleichungen 2) folgende Differenzialgleichung ableiten :

$$\frac{d[MoO_3S'']}{dt} = k_1[MoO_4''][H_2S] - k_1'[MoO_3S''] - k_2[MoO_3S''][H_2S] + k_2'[MoO_2S_2''] \qquad 12)$$

$$\frac{d[MoO_3S_2]}{dt} = k_2[MoO_3S''][H_2S] - k_2'[MoO_2S_2''] - k_3[MoO_2S_2''][H_2S] + k_3'[MoOS_3''] \qquad 13)$$

Eine Weiterreaktion zu MoS_4'' wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. k_3 ist also viel kleiner als k_2. Die beiden Terme in Gleichung 13) brauchen also nicht berücksichtigt zu werden.

In Tabelle und Fig. 21 sind die Gleichgewichts-und Maximalwerte als Funktion des p_H angegeben.

Tabelle 1O

Maximal-und Gleichgewichtskonzentration bei der Bildung von MoO_3S''

	D_{Gl}		D_{Max}	
p_H	m 39o	m 29o	m 39o	m 29o
8,2	25	9o	57	152
9,o	4	27	17	67
9,4	1,5	15	4	32
1o,o	o	6	o	3o

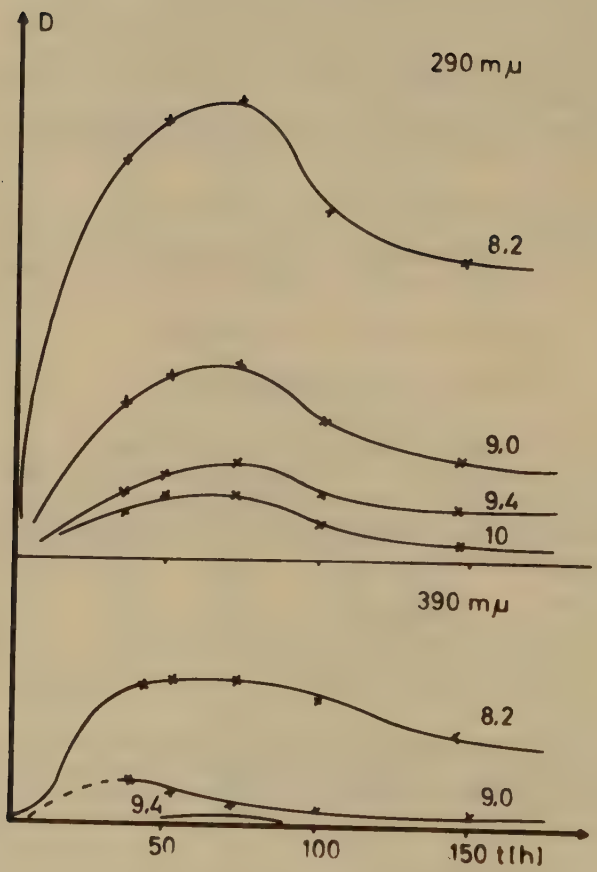

Fig. 21 Bildung von $MoO_3S^{=}$ (oben) und $MoO_2S_2^{=}$ (unten) in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen p_H

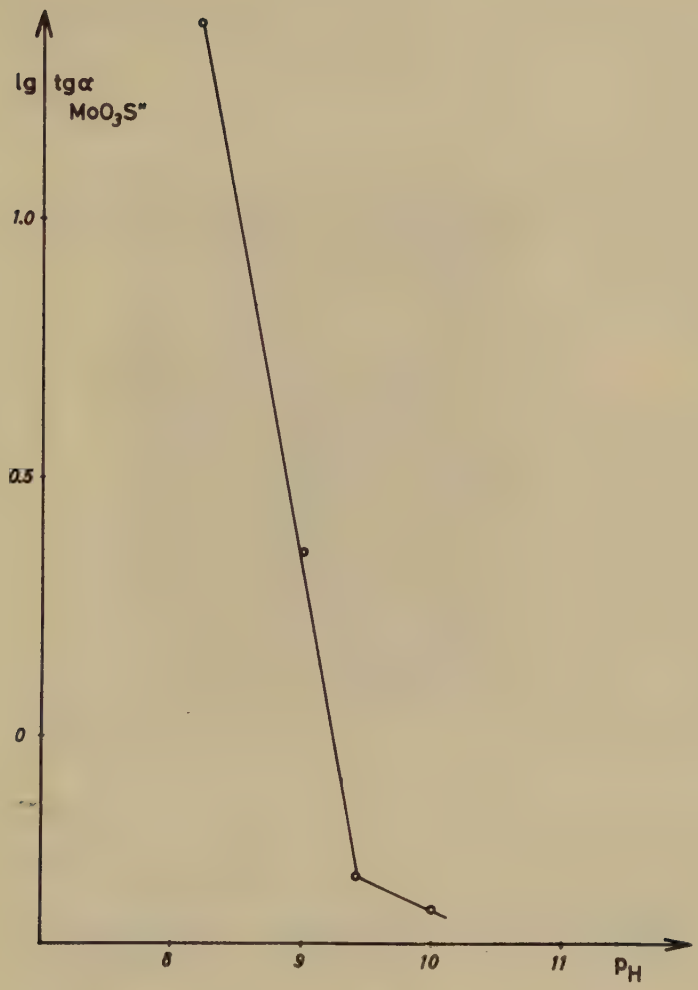

Fig. 22 Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von MoO_3S'' in Abhängigkeit vom p_H

Für die Tangente an die Kurven (Fig. 21) zum Nullpunkt erhält man aus 12)

$$\frac{d[MoO_3S^{"}]}{dt} = k_1[MoO_4{}^{"}]_o[H_2S]_o \qquad 14)$$

Aus 12) erhält man für $MoO_2S_2{}^{"}$ eine wagerechte Tangente, da die Konzentration an $MoO_3S^{"}$ zu Beginn der Reaktion gleich Null ist. Die Tangenten für t = o in Fig. 21 zeigen eine starke p_H- Abhängigkeit. Aus dem Dissoziationsgleichgewicht des H_2S ergibt sich für :

$$[H_2S]_o = \frac{[HS^{'}]\ [H^+]}{K_{H_2S}}$$

Mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration wächst $[H_2S]_o$ bei gleichem. vorgegebenem $[HS^{'}]$ mit $[H^+]$ an. Trägt man den Logarithmus der Steigung der Tangenten gegen p_H auf, so erhält man eine Gerade (Fig. 22) mit der Steigung 1, 1, d.h. die Bildungsgeschwindigkeit von $MoO_3S^{"}$ nimmt mit der Wasserstoffionenkonzentration linear zu. Ehe die Zersetzung gemäss der in Abschnitt 3) besprochenen Reaktionen eintritt, findet bei abnehmendem p_H eine Aggregation des MoO_4 zu Hexa- oder Dodeka-Molybdänsäureanionen statt. Diese Reaktion wirkt sich ebenfalls auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Die geschlossene Lösung der beiden zusammenhängenden Differenzialgleichungen 12) und 13) ist nun für Reaktionen erster Ordnung möglich (12). Qualitativ entspricht aber Fig. 21b) dem erwarteten Verlauf der Konzentration des Folgeproduktes $MoO_2S_2{}^{"}$.

Eine papierchromatische Untersuchung der Lösungen gibt weiteren Aufschluss über die entstehenden Ionen. In Fig. 21 ist ein Ausschnitt aus einem Kreischromatogramm gezeigt. Das Lösungsmittel war Butanol, Pyridin, 1,5 N Ammoniak im Volumverhältnis 2 : 1 : 2 gemischt.

In dem Feld links wurde eine Lösung von $(NH_4)_2\ MoO_2S_2$, rechts $(NH_4)_2MoS_4$ aufgegeben. In der Mitte befand sich ein Gemisch, das man erhält, wenn man H_2S längere Zeit durch eine Molybdatlösung leitet (siehe 2) Abschnitt 2). Die Chromatogramme wurden mit schwefelsaurer Hydrazinsulfatlösung entwickelt. Dabei entstehen aus den Thiomolybdaten braune Flecke, während Molybdat zu Molybdänblau reduziert wird. $MoS_4{}^{"}$ wandert als einheitlicher Fleck,

während bei MoO_2S_2 ein breiter Fleck von MoO_4" sich unmittelbar an MoO_2S_2" anschliesst.

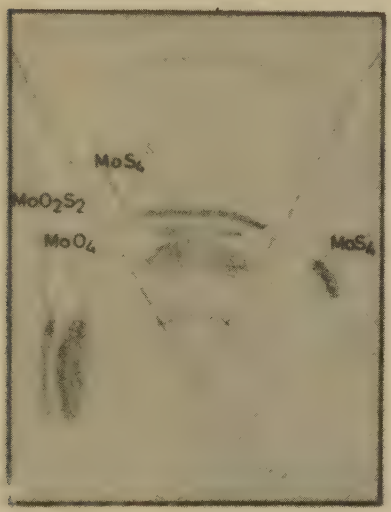

Fig. 23 Chromatogramm links $(NH_4)_2MoO_2S_2$ - Lösung, rechts $(NH_4)_2MoS_4$ - Lösung, mittlerer Sektor: Reaktionsgemisch (siehe Text)

Aufgrund der grösseren Hydrolysegeschwindigkeit (siehe auch 4 a) findet hier partielle Hydrolyse statt. Die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt mit wachsendem Schwefelgehalt zu. Im Reaktionsgemisch findet man ebenfalls nur MoS_4", MoO_2S_2" und MoO_4".

Dieser Befund bestätigt die Annahme, dass die Hydrolysegeschwindigkeit von $MoO_3S^{"}$ und $MoOS_3^{"}$ grösser ist als die von $MoO_2S_2^{"}$ und $MoS_4^{"}$.

Die Umsetzung $ReO_4' + H_2S$ zu ReS_4' geht langsamer vor sich (Fig. 24). Die Abnahme der ReS_4'-Konzentration nach Erreichen des Maximums findet aber nicht durch Hydrolyse allein statt, schon bei p_H = 10 findet Zerfall des Thiorhenations statt und es scheidet sich schwarzes Re_2S_7 aus.

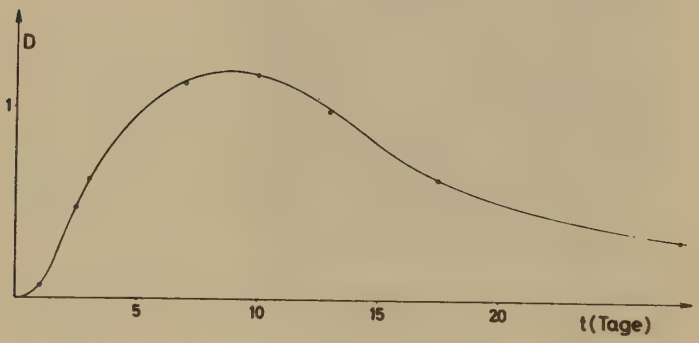

Fig. 24 Umsetzung von ReO_4' mit H_2S
D bei 7o2 mμ(ReS_4') in Abhängigkeit von der Zeit

IV. Zusammenfassung und Diskussion

In II 3) und II 4) haben wir die Kinetik der Zersetzungs- und Hydrolysereaktionen untersucht. Zur Beurteilung der Stabilität der Thioanionen muss man ausserdem noch thermodynamische Gesichtspunkte berücksichtigen. Allgemein kann man die Verhältnisse in folgendem Bild darstellen :

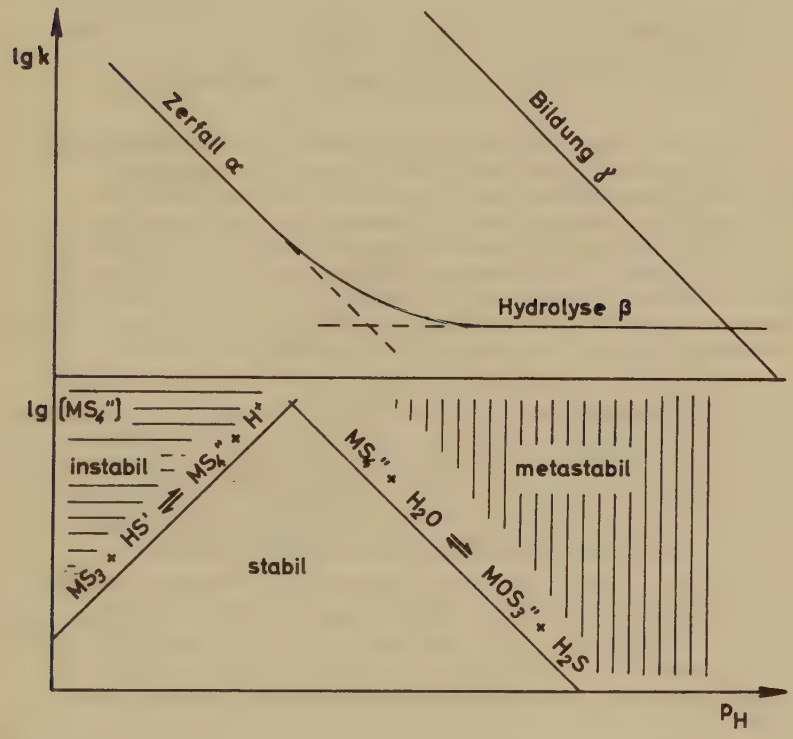

Fig. 25 Siehe Text

In Fig. 25 a) ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfalls- bzw. Hydrolysenreaktion in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen, in 25 b) die Gleichgewichtskonzentration (siehe auch Fig. 2).

In dem Gebiet, in dem Zerfalls- und Hydrolysenreaktionen sehr langsam vor sich gehen (Halbwertszeit in der Grössenordnung von Tagen), sind auch Konzentrationen von $MS_4^{"}$ möglich, die grösser als die Gleichgewichtskonzentration sind. Thermodynamisch sind diese Lösungen instabil, werden aber durch Reaktionshemmung metastabil (siehe Fig. 25 b). Bei kleinerem p_H ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion gross, man bekommt eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts I 1), das aber hier weit auf der Seite des MoS_3 liegt. Die $MS_4^{"}$ - Ionen sind hier instabil.

Die einzelnen Ionen der Reihe $MO_{4-n}S_n^{"}$ mit n = 1 bis 4 unterscheiden sich nicht nur in ihren thermodynamischen Eigenschaften. Diese sind nicht bekannt und müssten durch kalorimetrische oder Gleichgewichtsmessungen bestimmt werden, damit die Lage der Geraden in 25 b) angegeben werden kann. Aus III 3) bzw. 4) geht aber hervor, dass die Hydrolysegeschwindigkeit für $MoO_3S^{"}$ bzw. $MoOS_3^{"}$ grösser sein muss als von $MoO_2S_2^{"}$ bzw. $MoS_4^{"}$. $MoO_3S^{"}$ findet man deshalb nur im Gleichgewicht mit $MoO_4^{"}$ oder bei der Reaktion zu $MoO_2S_2^{"}$, in der es als Zwischenprodukt auftritt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei $WO_{4-n}S_n^{"}$. Hier stellte TRIDOT (6) ebenfalls kein $WO_3S^{"}$ und $WOS_3^{"}$ fest.

Aus III 2) und 3) geht weiter hervor, dass es für die Herstellung eines Thioanions nach 2) einen optimalen p_H- Wert geben muss. Liegt α oder/und β über γ, dann ist die Bildung von Thioanionen in diesem p_H-Gebiet nicht möglich, da Zerfalls- bzw. Hydrolysenreaktionen dann schneller verlaufen als die Bildungsreaktion .

In II 4) wurde gezeigt, dass bei den Thiomolybdaten Hydrolyse auftritt, während beim Thiorhenat noch bei p_H 1o Zerfall in Re_2S_3 festzustellen ist.

Vom Thiovanadat ist ausserdem bekannt, dass $VS_4^{'''}$ sehr leicht hydrolysiert wird, so dass es in wässriger Lösung schwer herzustellen ist.

Zusammenfassend wollen wir nochmals die Thioanionen der Nebengruppenelemente an Hand von Fig. 1 diskutieren. Die Anionen MO_4^{z-8} sind Oxydationsmittel. In Tab. 11 sind ihre Oxydationspotentiale für die entsprechenden Reaktionen angegeben.

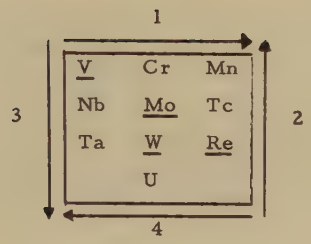

Tabelle 11

Oxydationspotentiale nach (13)

Reaktion	Normalpotential E_o in Volt
$VO_4^{'''} + 6\,H^+ + o \rightleftarrows VO^+ + 3\,H_2O$	1,oo
$CrO_4^{''} + 8\,H^+ + 3o \rightleftarrows Cr^{+++} + 4\,H_2O$	1,36
$MnO_4^{'} + 8\,H^+ + 5o \rightleftarrows Mn^{++} - 4\,H_2O$	1,82

Die Pfeile 1 und 2 in Fig. 1 zeigen die Zunahme des Oxydationspotentials des Anions MO_4^{z-8} an. Hier findet auch anstatt des Austauschs von Sauerstoff gegen Schwefel die Oxydytion von H_2S oder SH statt. Thioanionen können nur in Konkurrenz mit der Oxydation intermediär entstehen.

In Richtung 3 nimmt der Ionenradius zu und nach 4 die formale Ladung des Zentralatoms ab.

Betrachten wir ein elektrostatisches Modell (siehe aber auch II), so hängt die Bindungsenergie mit dem Ausdruck zusammen :

$$E = \frac{-z^2 e^2}{r}$$

Man sieht, dass sowohl eine Verkleinerung von z als auch eine Vergrösserung von r die Energie E verringern (siehe auch II).

Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass ein wirkliches Kriterium für die Stabilität die Differenz der freien Energien zwischen Thioanionen und den Zerfallsprodukten ist. Für eine genaue Abschätzung muss man deshalb die freie Energie der Metallsulfide bzw. der Oxyanionen wissen. Die Stabilität der Anionen nimmt aber nach 3 und 4 ab. In Übereinstimmung damit nimmt die Hydrolyse nach 3 und 4 zu, so dass von Nb und Ta keine Thiosalze möglich sind. Für Cr, Mn, Tc (?) verhindern die Redoxreaktionen (Tabelle 11) die Bildung von Thioanionen.

Anhang A

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration

Bei der Reaktion 1a) werden Wasserstoffionen verbraucht. Man kann die Reaktion also auch durch Messung von $[H^+]$ verfolgen. Obwohl in dieser Arbeit hauptsächlich spektralphotometrisch die $MoS_4^{=}$ - Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde, wollen wir die p_H - Methoden erörtern, da sie wegen der automatischen Geräte, die es auf dem Markt gibt, besonders bequem sind.

Neben der konventionellen Methode, bei der man die Reaktionspartner mischt und eine Variable in Abhängigkeit von der Zeit misst, wurde vor allem die Änderung eines Reaktionspartners bei kontinuierlicher Zugabe des anderen untersucht. Sind die Reaktionen so schnell, dass die Halbwertszeiten von der Grössenordnung der Mischzeiten sind, so muss man in die Differenzialgleichung,die den Reaktionsverlauf beschreibt, ein Glied einführen, das die Änderung des entsprechenden Reaktionsteilnehmers durch seine Zugabe von aussen beschreibt. In diesem Fall ist es vorteilhaft, die so gewonnene Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit während der Zugabe zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit zu benutzen.

Im folgenden werden die Formeln abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen der gemessenen H^+ - Ionenkonzentration und der Geschwindigkeitskonstanten unter den jeweiligen Versuchsbedingungen angeben.

I Reaktion bei variabler Wasserstoffionenkonzentration

a) Die Reaktion zweiter Ordnung bei konstanter Anfangskonzentration a_o und b_o bzw. bei konstanter Anfangskonzentration a_o und konstanter Zugabegeschwindigkeit

Für die Reaktion :

$$A + B \rightarrow C + D$$

erhält man bei einem Reaktionsverlauf nach der zweiten Ordnung die Differenzialgleichung :

$$\frac{da}{dt} = -k[a][b] = -k[a_o - (b_o - b)][b] \qquad A\ (1)$$

Bezeichnet man mit y die Reaktionskoordinate B, die Zeit t mit x, so erhält man die Differenzialgleichung :

$$\frac{dy}{dx} + k(a_o - b_o)y + ky^2 = o \qquad A\,(2)$$

Die homogene Gleichung A(2) ist von der Form

$$\frac{dy}{dt} = +k_1 y + k_2 y^2 \qquad \text{mit } k_1 = -k(a_o - b_o)$$
$$k_2 = -k$$

Durch Separieren der Variablen und Partialbruchzerlegung erhält man einfache Integrale mit der Lösung (7) :

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{y}{(k_1 + k_2 y)} + c \qquad A\,(3)$$

Für t = o ist $y = b_o$

$$o = \frac{1}{k_1} \ln \frac{y_o}{(k_1 + k_2 b_o)} + c$$

$$c = -\frac{1}{k_1} \ln \frac{y_o}{k_1 + k_2 B_o}$$

in A (1) eingesetzt

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{y(k_1 + k_2 b_o)}{b_o(k_1 + k_2 y)} \qquad A\,(3a)$$

Setzt man die Werte für k_1 und k_2 ein, so erhält man :

$$t = \frac{1}{-k(a_o - b_o)} \ln \frac{y \cdot a_o}{b_o(a_o - b_o + y)}$$

nach y aufgelöst

$$y = \frac{b_o(a_o - b_o) \cdot e^{-k(a_o - b_o)t}}{a_o - b_o \cdot e^{-k(a_o - b_o)t}} \qquad A\,(3b)$$

Umsetzung bei Zugabe von b mit der konstanten Geschwindigkeit q.

Anstelle der Differenzialgleichungen A (1) und A (2) erhält man jetzt :

$$\frac{da}{dt} = -k\,a\,.\,b \qquad A\ (4)$$

$$\frac{db}{dt} = -k\,a\,.\,b + q \qquad A\ (5)$$

Die Substanz b wird laufend mit der Zeit gemessen und zugegeben. Liegt kein a vor, so erhält man für A (5) :

$$\frac{db}{dt} = q \quad \text{und} \quad b = qt$$

d. h. wenn q eine Konstante ist, ist b eine lineare Funktion von t. Gleichung A (4) lässt sich integrieren :

$$\int \frac{da}{a} = -kb\int dt \qquad \ln a = -k\int b\,dt + c$$

b ist eine (unbekannte) Funktion von t, das Integral kann nicht ausgewertet werden.

$$a = c\,.\,e^{-k\int b\,dt}$$

Da $-k\int b\,dt$ mit t ständig wächst, geht $e^{-k\int b\,dt} \to o$ für $t \to \infty$, für $t = o$ ist $b = o$, $a = a_o$.

Für a erhält man

$$a = a_o e^{-k\int b\,dt} \qquad A\ (6)$$

Setzt man in A (5) für a A (6) ein, so erhält man

$$\frac{db}{dt} = -ka_o e^{-k\int b\,dt}\,.\,b + q \qquad A\ (7)$$

Ehe die Integration von A (4) weiter untersucht wird, wollen wir die ausgezeichneten Punkte in b(t) und a(t) untersuchen. Differenziert

man A (6) nach t, so erhält man

$$\frac{da}{dt} = -ka_o e^{-k\int b\,dt} \cdot b$$

$$\frac{d^2a}{dt^2} = -ka_o[e^{-k\int b\,dt} \cdot b' - e^{-k\int b\,dt} \cdot kb^2]$$

$$= -ka_o e^{-k\int b\,dt}[b' - kb^2]$$

$$\frac{d^2a}{dt^2} \overset{\rightarrow}{=} o \quad \text{d.h.} \quad [b'_w - kb_w^2] = o$$

$$\boxed{\frac{b'_w}{b^2_w} = k} \qquad \text{A (8)}$$

$$\frac{d^2b}{dt^2} = -ka_o e^{-k\int b\,dt}[b' - kb^2]$$

Aus A (4) und A (5) erhält man denselben Ausdruck A (8).
Die Wendepunkte in a = a (t) und b = b(t) stimmen überein.
Aus dem Wert von b^2 am Wendepunkt und aus der Wendetangente kann man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnen.
Aus Gleichung A (7) kann man für b(t) keinen explizieten Ausdruck angeben. Allgemein hat aber die Differenzialgleichung der Form

$$\frac{dy}{dx} + py = q$$

falls p und q nur Funktionen von x sind, folgende Lösung (8) :

$$y = \frac{c + \int q\mu dx}{\mu} \qquad \text{mit } \mu = e^{\int p\,dx} \qquad \text{A (9)}$$

Aus Gleichung A (4) erhält man :

$$\mu = e^{ka_o \cdot \int (e^{-k\int b\,dt})\,dt}$$

mit der Reihenentwicklung für die e-Funktion

$$e^x = \sum_{n=o}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \qquad \text{und} \qquad z = -k\int b\,dt$$

erhält man :

$$e^z = \sum_{n=o} \frac{z^n}{n!} \qquad \int e^z dt = \sum_n \frac{\int z^n dt}{n!} = s$$

$$e^{ka\int_0 e^{z}dt} = e^{r} = \sum_m \frac{r^m}{m!} = \mu \qquad r = ka_o \cdot s$$

aus der Anfangsbedingung b = o für t = o folgt c in A(6) gleich Null

$$b = q\,\frac{\sum \frac{1}{m!}\left(\sum \frac{1}{n!}\int z^n dt\right)^m dt}{\sum \frac{1}{m!}\left(\sum \frac{1}{n!}\int z^n dt\right)^m} \qquad \text{A (1o)}$$

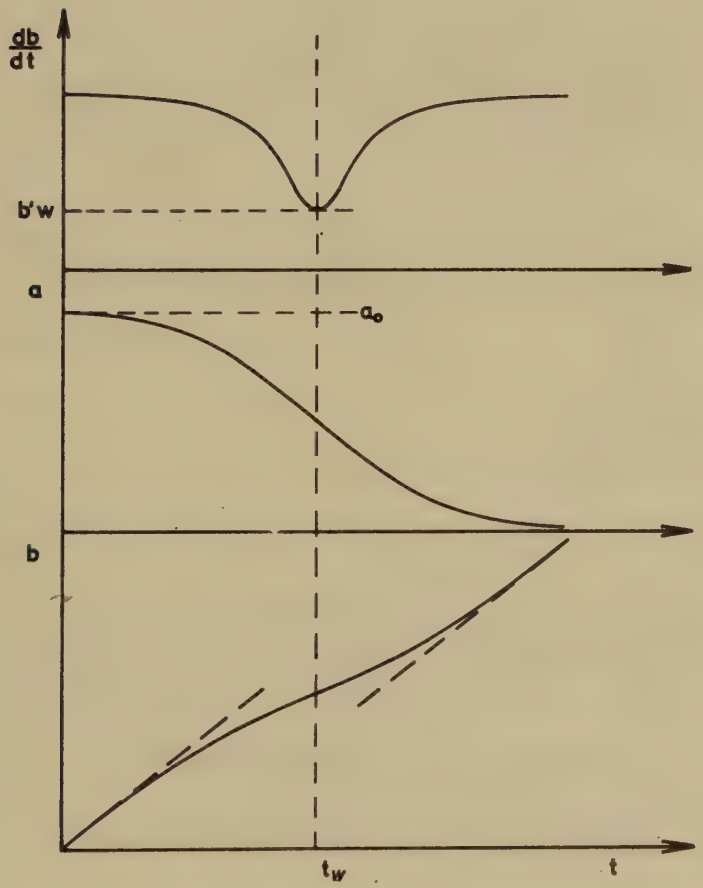

Fig. A 1 Änderung von a und b bzw. b' mit der Zeit bei kontinuierlicher Zugabe von b

Aus A (1o) kann man sich b dann näherungsweise ausrechnen, wenn man in $z = -k\int b\,dt$ eine geeignete Näherungsfunktion für b einsetzt. Die nullte Näherung ist b = qt, wenn das nicht ausreicht, muss man den Weg der sukzessiven Approximation einschlagen.

Für kleine t konvergiert die Entwicklung in A (1o) sehr schnell, und man kann die Reihen nach wenigen Gliedern abbrechen. Hier ist auch b = q . t eine gute Näherung für b in dem Ausdruck $z = -k\ b\,dt$.

b) Bricht man die Zugabe der Reaktionslösung nach einem Zeitpunkt t_1 ab, so gilt A (1o) bis zur Stelle t_1 und dann die aus A (2) entsprechend der Reaktion zweiter Ordnung abgeleitete Funktion. Als Näherung kann man im Intervall $o \rightarrow t_1$ die in I a) abgeleitete Funktion verwenden A(1o).

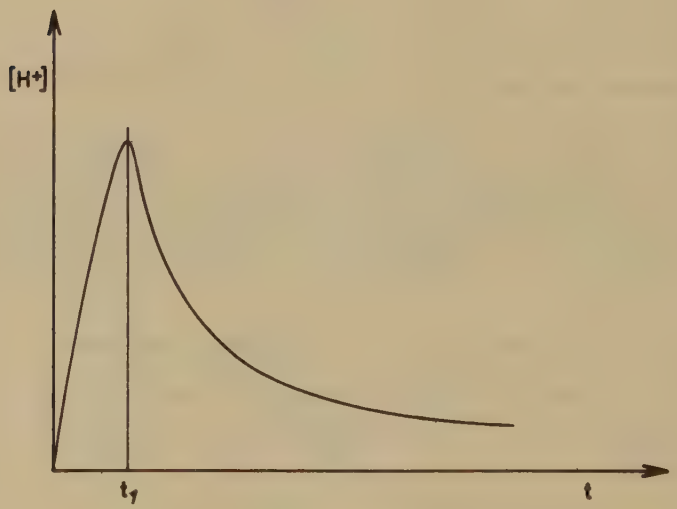

Fig. A 2 b in Abhängigkeit von der Zeit für Reaktionszeiten in der Grössenordnung der Mischzeiten.

Ist die Zeit t_1 sehr klein, dann kann man die entwickelte Funktion A (1o) verwenden

$$b_1 = q/k(kt_1) = q \cdot t$$

Man kann die Kurve o - t_1 in nullter Näherung als Gerade extrapolieren. Eine bessere Näherung erhält man, wenn man A (5) unter der Voraussetzung integriert, dass a konstant ist.

$$b = q/k(1 - e^{-k \cdot t}) \qquad A\ (11)$$

$$(a = a_o = \text{konst.})$$

Den weiteren Verlauf der $[H^+]$ Ionenkonzentration beschreibt die in I a) abgeleitete Funktion A (1o) und ihre höheren Näherungen.

II) Umsetzung bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration

Bricht man die Zugabe von H^+ - Ionen zum Zeitpunkt t_1 ab, so kann man die Reaktion auch bei konstantem p_H weiter ablaufen lassen. Dazu wurde eine p_H-Stat. der Firma Radiometer verwandt.

Wenn der p_H der Reaktionslösung um o,o5 - o,1 p_H- Einheiten vom Sollwert abweicht, wird aus einer Bürette automatisch so viel Säure zugegeben, dass der Sollwert wieder erreicht wird. Der Verbrauch an Säure wird in Abhängigkeit von der Zeit vom Schreiber aufgeschrieben.

Die Reaktionsgleichung

$$MoS_4'' + H^+ \rightarrow MoS_3 + HS^- \qquad I\ 1a)$$

führt für den Wasserstoffionenverbrauch H^+ zu folgender Gleichung :

$$\frac{dH^+v.}{dt} = k[H^+][(MoS_4'')_o - H^+verb.] \qquad A\ (12)$$

$[H^+]$ ist die Wasserstoffionenkonzentration, die konstant gehalten wird, k die Geschwindigkeitskonstante, $(MoS_4'')_o$ die Anfangskonzentration an Thiomolybdat, H^+v die Menge an zugegebener Säure. Bezeichnet man die konstanten Faktoren k . $[H^+]$ = k, so erhält man für H^+v.die Differenzialgleichung

$$\frac{dH^+v.}{dt} = k\,(MoS_4'') - kH^+verb.$$

Die Lösung dieser Gleichung wurde schon in I a) angegeben.

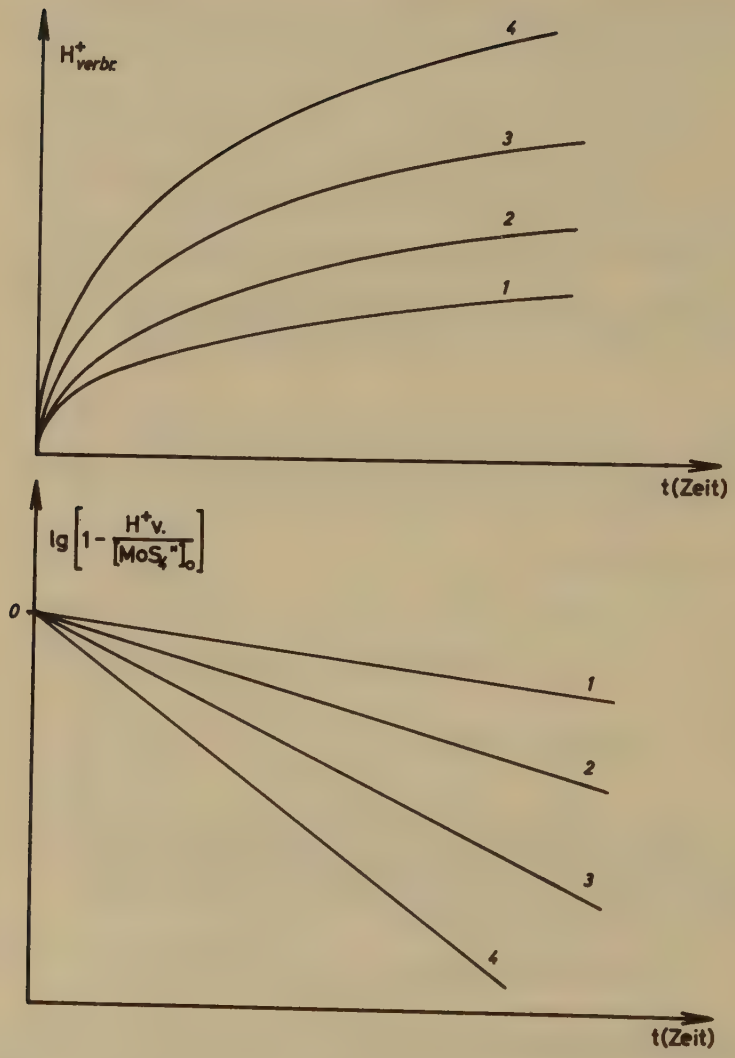

Fig. A 3 Verbrauch von H^+ bei wachsendem p_{H^+}.
$\log(1 - H^+v./[MoS_4{}^{=}]_o)$ in Abhängigkeit von der Zeit.

Man erhält :

$$H^+v. = (MoS_4^{=})_o(1 - e^{-kt}) \qquad A\ (13)$$

Durch Umformen und Logarithmieren erhält man aus A (13) :

$$\log\left(1 - \frac{H^+verb.}{(MoS_4^{=})_o}\right) = \frac{-kt}{2,3o2} = \frac{-k[H^+]t}{2,3o2} \qquad A\ (14)$$

Trägt man den auf der linken Seite von A (14) stehenden Ausdruck gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade. Aus der Steigung tg α kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach der Formel

$$k = \frac{tg\ \alpha \cdot 2,3o2}{[H^+]}$$

berechnen.

Anhang B

Wachstumsformen von $(NH_4)_2MoS_4$

Leitet man unter Kühlung (0^oC) in eine alkalische Ammoniummolybdatlösung H_2S ein, so bildet sich

$$MoO_4'' \xrightarrow{H_2S} MoO_3S'' \xrightarrow{H_2S} MoO_2S_2'' \text{ usw.}$$

$(NH_4)_2MoO_2S_2$ fällt dann aus (3). Lässt man die Lösung auf Zimmertemperatur stehen, erwärmt sie sich langsam, und es wachsen neben den ursprünglich ausgefallenen $(NH_4)_2MoO_2S_2$-Kristallen $(NH_4)_2MoS_4$-Kristalle in gut ausgebildeten Nadeln.

Dabei wurden ausserdem Hohlsäulen von rechteckigem Querschnitt beobachtet.

Fig. 1

Der Säulenquerschnitt (Fig. 3) ist bis zu 1 x 1,5 mm , die Wandstärke 0,1 - 0,3 mm am oberen Ende des Kristalls. Länge des Kristalls bis 6 mm.

Fig. 1 zeigt Querschnitte (schematisch) und einen Längsschnitt.

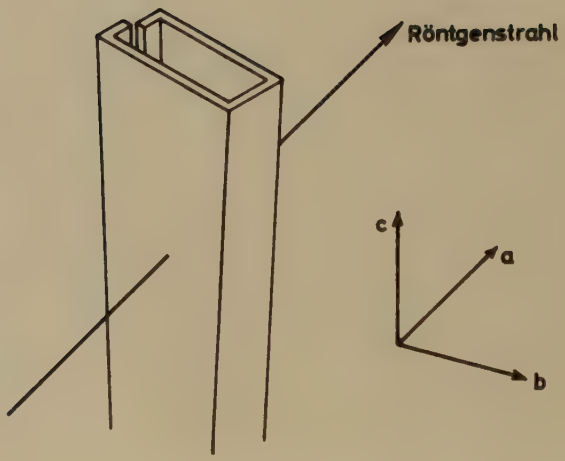

Fig. 2

Röntgenographische Untersuchungen der Hohlsäulen mittels der Precession-Kamera (Fig. 2) (Mo-K_α-Strahlung, $= 30^\circ$) nach [100] in Form von Äquator-und cone-axis-Aufnahmen ergaben, dass die " Wände " dieser Säulen nicht gegeneinander geneigt sind, so dass das Wachsen auf der (001)-Fläche des $(NH_4)_2MoS_4$ störungsfrei verlaufen sein muss. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu a = 9,60 Å, b = 12,29 Å, c = 7,00 Å und stimmen mit den aus Weissenberg-Aufnahmen (Cu-K_α-Strahlung) an nadelförmigen Einkristallen erhaltenen Gitterdimensionen überein (19).

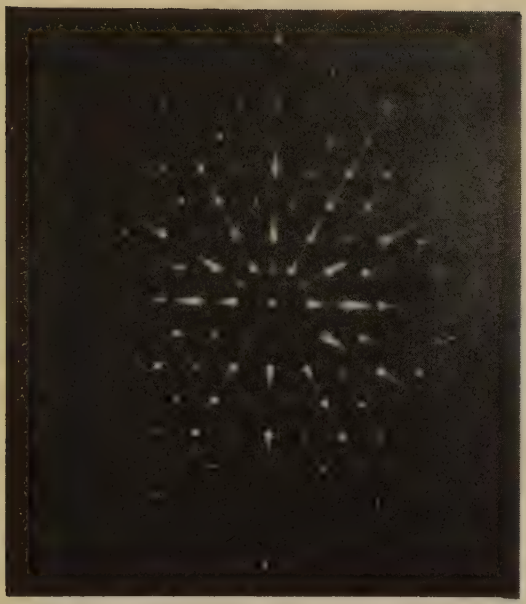

Fig. 3 Precession-Aufnahme der Hohlsäulen (Orientierung siehe Fig. 2)

Nimmt man an, dass die Diffusion zur Kirstallfläche (oo1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Wachstums ist (Wachstumsrichtung parallel zur c-Achse), dann treten mit der Zeit Unterschiede der Konzentration an verschiedenen Stellen der Kristalloberfläche auf. Der Gradient der Konzentration verändert sich zunächst in Abhängigkeit von der Zeit (nichtstationärer Zustand) und wird schliesslich stationär ; d. h. die Konzentration und damit auch der Kristall ändern ihre Form nicht mehr mit der Zeit.

Literaturverzeichnis

(1) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Molybdän, Wolfram, Uran, Verlag Chemie 1935
J.J. Berzelius, Pogg. Ann. 7 (1826) 262
ibid. 8 (1826) 269, 271

(2) J. Katz, The Chemistry of Uranium, Mc Graw Hill Book Comp. 1951

(3) G. Krüss, Lieb. Ann. 225 (1884) 31

(4) E. Corleis, Lieb. Ann. 232 (1886) 265

(5) V. Lehner, A.G. Fruenan, J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927) 3076

(6) G. Tridot, J.C. Bernard, Compt. rend. 249 (1959) 1520

(7) H. Sirk, Mathematik für Naturwissenschaftler, Steinkopf-Verlag Dresden 1956

(8) E.L. Ince, Die Integration gewöhnlicher Differenzialgleichungen, Francke 1948

(9) W. Feit, Z. Anorg. Chem. 199 (1954) 265

(10) M. Eigen, Disc. Farad. Soc, 17 (1954) 194

(11) I. Irvasaki, S.R.B. Cook, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 285

(12) Schwab, Handbuch der Katalyse, Band I, Springer-Verlag, Wien 1951

(13) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie 1957

(14) L. Helmholz, M. Wolfsberg, J. chem. Phys. 20 (1952) 837

(16) C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, J. molecul. Spectr. 2 (1958) 342

(17) I. Teltow, Z. phys. Chem. 43 (1939) 198

(18) L. Helmholz, H. Brenan, M. Wolfsberg, J. chem. Phys. 23 (1955) 853

(19) G. Gattow, Naturwiss. 46 (1959) 425

Lebenslauf

Am 8. Mai 1932 wurde ich als Sohn des Tischlermeisters Karl Hofmeister und seiner Ehefrau Elise, geb. Nollenberger, in Kirchheim am Neckar geboren.

In Kirchheim am Neckar besuchte ich die Grundschule, dann die Oberschule in Bönnigheim. Am Robert-Mayer-Realgymnasium in Heilbronn legte ich 1952 die Reifeprüfung ab.

Zum Wintersemester 1952/53 wurde ich an der Universität Heidelberg immatrikuliert. Dort studierte ich Chemie bis 1955. Nach dem Vorexamen setzte ich mein Studium an der Technischen Universität in Berlin fort. Von 1957 bis 1958 arbeitete ich im Fritz-Haber-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem in der Abteilung Professor Dr. I. N. Stranski unter Professor Dr. K. Plieth an meiner Diplomarbeit.

Seit Juni 1958 bin ich im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen bei Professor Dr. O. Glemser tätig.